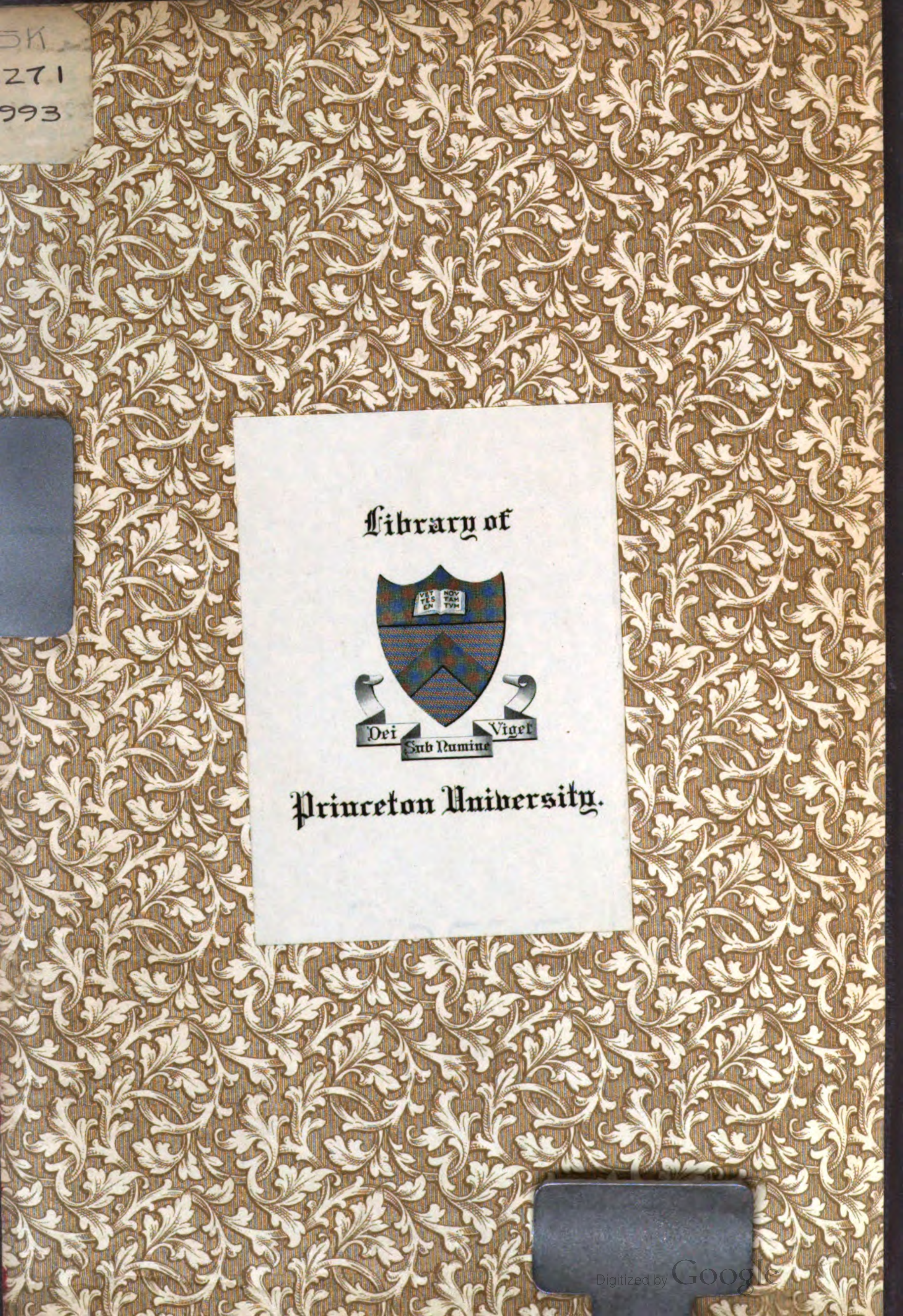

Princeton University Library
32101 043986411


Library of
VET TES TAM EN NOV TVM
Dei Sub Numine Viget
Princeton University.



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

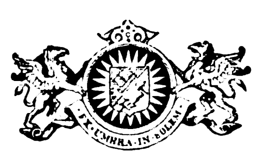
H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Marburg a. L.

BAND IV.

Mit einer Tafel.



Leipzig, 1906.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des IV. Bandes.

(März 1906—Dezember 1906.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen.

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 1 u. 2.

Über die Elektrizitätsleitung in belichtetem Jodsilber.[1])

Von Hermann Scholl.

1. Schon seit langem sind die Beobachtungen von Becquerel[2]) bekannt, wonach eine mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber bedeckte Platinplatte, in angesäuertes Wasser oder in Lösungen der entsprechenden Alkalihaloide getaucht, beim Belichten der Silberhaloidschicht ihr Potential gegen die Flüssigkeit nach der positiven Seite verschiebt. Zwei Wege bieten sich zur Erklärung dieser „Belichtungspotentiale."

Zunächst kann es sich um Potentiale handeln, die sich an unangreifbaren Metallelektroden in Oxydations-Reduktionsmittellösungen einstellen. Erwiesenermaßen erleiden ja AgCl und AgBr im Licht Zersetzungen, wobei die freien Halogene auftreten; diese müssen also, nachdem sie durch Diffusion durch die Silberhaloidschicht hindurch an die darunter befindliche Platinfläche gelangt sind, das Potential der letzteren gegen den umgebenden Elektrolyten erhöhen. Aber bei Jodsilberelektroden stößt diese Erklärung auf Schwierigkeiten; denn es hat sich nicht feststellen lassen, daß AgJ beim Belichten freies Jod abspaltet. Nach früheren Versuchen[3]) finden die Veränderungen, die trockenes AgJ im Licht erfährt, nicht in geringerem, sondern in viel stärkerem Maße statt, wenn die Belichtung in joddampfhaltiger Atmosphäre geschieht; daraus ist zu schließen, daß freies Jod nicht Produkt der beobachtbaren Lichtreaktion sein kann.

Die Versuche von Arrhenius,[4]) die eine beträchtliche Zunahme des elektrischen Leitvermögens von Chlor-, Brom- und Jodsilber beim Belichten ergaben, bieten eine andere Erklärung für die Beobachtungen Becquerels. Denn die erwähnten Versuche beweisen die Erzeugung neuer Ionen im Licht; die Konzentration dieser Ionen muß, der starken Absorption halber, die das wirksame Licht in der Silberhaloidschicht erfährt, am größten sein an der Berührungsfläche Silberhaloid-Flüssigkeit und von hier aus sowohl

gegen die Platinunterlage hin als auch in die Flüssigkeit hinein abnehmen. Somit werden zwei Diffusionspotentiale auftreten, deren Differenz eine Verschiebung des Potentialunterschiedes Platin-Flüssigkeit herbeiführen muß.

Bei Chlor- und Bromsilberelektroden ist, wie schon bemerkt, an dem Auftreten der erwähnten Oxydationspotentiale nicht zu zweifeln; aber auch für Jodsilberelektroden gelang deren Nachweis. In einen kleinen, mit $n/100$ KJ-Lösung gefüllten Glastrog tauchte eine blanke Platinelektrode, deren Potential gegen die Flüssigkeit mit Hilfe einer geeigneten unpolarisierbaren Hilfselektrode gemessen werden konnte. Solche Messungen wurden nun bei intensiver Belichtung des ganzen Troges angestellt, und zwar einmal wenn die Flüssigkeit kein festes Jodsilber enthielt, sodann nachdem in die Lösung eine mit feststehender Jodsilberschicht überzogene Glasplatte eingesenkt war. Beide Male stieg das Potential der Platinelektrode bei Belichtung nahezu linear an, im ersten Falle aber langsam, im zweiten sehr viel schneller und höher. Bei der benutzten Anordnung gelangte zweifellos nur das Oxydationspotential der Lösung zur Beobachtung; dieses also steigt beim Belichten des festen Jodsilbers. Am wahrscheinlichsten ist da wohl die Annahme, daß bei der Bestrahlung von Jodsilber freies Jod in die umgebende Flüssigkeit hineintritt. Diese Annahme steht nicht im Widerspruch zu den oben erwähnten früheren Versuchen; denn dort handelte es sich um reines trockenes Jodsilber, hier um feuchtes.

Sind somit auch beim Jodsilber die an Becquerelschen Platten beobachteten Belichtungspotentiale wenigstens teilweise als Oxydationspotentiale anzusehen, so ist damit natürlich noch nicht der Nachweis geliefert, daß Diffusionspotentiale nicht zur Mitwirkung kommen. Die Frage nach der Existenz dieser letzteren bei Belichtung von Jodsilberschichten ist einwandfrei zu entscheiden, wenn es gelingt, Oxydationspotentiale prinzipiell auszuschließen, also Metalle, bezw. metallisch leitende Körper ganz zu vermeiden. Denn nach den heutigen Anschauungen über die Natur des metallischen Leitvermögens wird man den Grund dafür, daß Oxydationspotentiale sich an den in die Oxydations-Reduktionsmittellösung eintauchenden unangreifbaren Metallelektroden einstellen, eben in der Anwesenheit freier Elektronen im Metall suchen dürfen, also z. B. für die Jodelektrode in der Möglichkeit des reversiblen Vorgangs $J_2 + 2(-) = 2J'$.

Es wurde deshalb versucht, Jodsilber in Form fester Plättchen zu erhalten und diese als Membranen zwischen zwei im übrigen

voneinander isolierten Flüssigkeitsmassen zu benutzen, deren Potentialdifferenz beim Belichten der Jodsilbermembran zu verfolgen war. Solche feste Jodsilberplättchen ließen sich auf zweierlei Weise gewinnen. Einmal durch andauernde anodische Polarisierung eines Silberblechs in Jodkalilösung, die mit Jodsilber gesättigt war; nach mehreren Stunden konnte das Jodsilber in einem mehrere Quadratzentimeter großen Stück leicht mit scharfem Messer vom Silberblech abgehoben werden. Sodann auch durch gänzliche Überführung von dünnem Silberblech in Jodsilber durch Einwirkung von Joddampf. Beide Verfahren[5]) lieferten hellgelbe, undurchsichtige, aber durchscheinende, etwa 0,1—0,3 mm dicke Täfelchen von 2—3 qcm Größe. Diese Täfelchen wurden auf das Loch einer in der Mitte durchbohrten dicken Spiegelglasplatte aufgekittet, an welche dann beiderseits mit abgeschliffenen Rändern Glaszylinder angesetzt werden konnten, die an den Enden mit Spiegelglasplatten zu verschließen waren. Die in beide Hälften des so gebildeten Doppeltrogs eingegossene Flüssigkeit, meist $n/100$ KJ-Lösung, diente als durchsichtige Zuleitung zur Jodsilbermembran und vermittelte deren Kontakt mit zwei unpolarisierbaren Elektroden für die Potentialmessungen, mit zwei Platinelektroden für die Messung des Membranwiderstandes. Fiel nun das Licht einer Bogenlampe auf die Jodsilbermembran, so zeigten die beiden Potentialelektroden sofort eine elektrometrisch meßbare Potentialdifferenz: die dunkle Seite des Jodsilbers war gegen die belichtete um nahe $^1/_{30}$ Volt gestiegen. Gleichzeitig hatte der Widerstand des Membran um ein Erhebliches abgenommen. Nach Verdunklung verschwanden die bei Belichtung aufgetretenen Veränderungen alsbald: die beiderseitigen Potentiale wurden wieder einander gleich und der Widerstand stieg auf den früheren Dunkelwert.

2. Man hat es also hier zweifellos mit Vorgängen zu tun, die zu den oben skizzierten Diffusionspotentialen führen. Aber noch zwei Fragen sind zu entscheiden. Zunächst: welches Medium übernimmt im Innern der Jodsilbermembran die Elektrizitätsleitung? Die verwendeten Membranen waren ausnahmslos trüb, also optisch inhomogen. Diskontinuitäten des Brechungsindex zeigen solche des Stoffes an; es liegt also die Vermutung nahe, daß in die kapillaren Sprünge, von welchen die ganze Jodsilbermasse durchsetzt zu denken ist, die Flüssigkeit eindringt und daß diese, nicht das feste Jodsilber, die Leitung übernimmt. Steigert sich nun bei Belichtung die Konzentration irgendwelcher in der Konzentration vorhandener Ionen, so wird der Membranwiderstand sinken. Die Potentialänderungen

würden allerdings auf Grund der geschilderten Erwägung nur verständlich erscheinen, wenn man die Ionenbeweglichkeit in sehr engen Kapillaren als verschieden von der in der freien Flüssigkeit bestehenden annimmt. Hierüber ist einstweilen noch wenig bekannt; die Möglichkeit ist aber vorläufig nicht abzustreiten. Wenn indes dieses Auffassung richtig wäre, dann müßte offenbar in unserem Fall die Weite der Kapillaren von ganz bestimmendem Einfluß auf das Quantitative der Erscheinungen sein; es würde dann zu erwarten sein, daß bei verschiedenen Membranen, zumal solchen, die nach verschiedenem Verfahren, etwa durch elektrolytische und durch Dampfjodierung hergestellt sind, das Verhältnis zwischen Potential- und Widerstandsänderung ganz verschieden sich ergäbe. Das ist aber keineswegs der Fall, vielmehr zeigt sich dieses Verhältnis als so konstant, daß man unmöglich ein so variables Moment, wie es doch die Kapillarweite sein würde, als maßgebenden Faktor betrachten kann. Der Einfluß der Kapillaren ist also verschwindend, d. h. es kommt im Innern der Membran dem festen Jodsilber die Rolle des Elektrolyten zu. Man hat sich also das Jodsilber als ein mit dissoziierender Kraft ausgerüstetes Lösungsmittel zu denken, in dem Ionen merkliche Beweglichkeiten besitzen.

Und weiter: welches ist das Medium, in welchem das Licht neue Elektrizitätsträger erzeugt? Völlige Übereinstimmung zwischen der spektralen Empfindlichkeitskurve für die in Rede stehenden Erscheinungen mit der Kurve des Absorptionsvermögens von Jodsilber beweist, daß eben die Belichtung des Jodsilbers wesentlich ist, daß also nicht in der freien Flüssigkeit durch Bestrahlung neue Ionen entstehen, die, indem sie in die Jodsilbermembran hineindiffundieren, die beobachteten Potential- und Widerstandsänderungen hervorbringen könnten. Aber es wäre noch denkbar, daß die elektrisch neutralen Zersetzungsprodukte des belichteten Jodsilbers, etwa das freie Jod, mit dem Wasser oder dem gelösten Salz derart reagieren, daß neue Ionen gebildet werden; dann würden diese ja von der belichteten Jodsilberoberfläche, an der sie entstehen, in die freie Flüssigkeit wie in die Membran hineindiffundieren und so Erscheinungen von der Art der tatsächlich beobachteten hervorrufen. Mit dieser Auffassung ist indes nicht zu vereinen die außerordentlich schnelle Einstellung des Widerstandes bei plötzlicher Belichtungsänderung; später zu beschreibende Versuche lassen erkennen, daß bei Verdunklung der Membran bereits nach weniger als $^1/_{100}$ Sekunde der definitive Dunkelwiderstand erreicht ist. Das deutet darauf hin,

daß die „Lichtionen“ überhaupt nur bei Belichtung des Jodsilbers existenzfähig sind und bei Verdunklung sofort verschwinden. Es muß also ein Vorgang angenommen werden, der bei Belichtung des Jodsilbers *unmittelbar* Ionen erzeugt; als Sitz dieses Vorgangs hat man das vom Licht erreichte Innere des festen Jodsilbers selbst anzusehen.

3. Die durch Bestrahlung erzielte Potential- und Widerstandsänderung, also die photoelektrische Empfindlichkeit der Membran, ist natürlich abhängig von der Farbe des einwirkenden Lichts. Groß ist sie für das stark absorbierbare violette Licht, von 430 $\mu\mu$ nach kürzeren Wellen hin, während sie für das wenig absorbierte längerwellige Licht fast unmerklich ist, wenn nicht kurz vorher eine Violettbestrahlung stattgefunden hat. Einwirkung violetten Lichts indes erhöht die photoelektrische Empfindlichkeit der Membran gegen langwelliges Licht ganz bedeutend; durch halbstündige Violettbestrahlung (elektrisches Bogenlicht) konnte z. B. Zunahme der Grünempfindlichkeit auf etwa das 15fache beobachtet werden. Diese erhöhte Empfindlichkeit der Membran für das längerwellige Licht ist aber nicht beständig, sie verschwindet im Dunkeln spontan, im langwelligen Licht mit beschleunigter Geschwindigkeit derart, daß nach mehr oder weniger langer Zeit der ursprüngliche Empfindlichkeitsgrad der Platte, wie er vor aller Belichtung bestand, erreicht wird. Diese und andere Tatsachen, deretwegen auf die zitierte ausführliche Abhandlung verwiesen sein mag, finden ihre einfachste Erklärung in der Annahme, daß im violetten Licht im Innern des Jodsilbers ein neuer, nur gegen langwelliges Licht photoelektrisch sehr empfindlicher Stoff gebildet werde, der schon spontan im Dunkeln, schneller in den Farben, gegen die er empfindlich ist, zerfällt unter Bildung der Ausgangsprodukte.

Während sonach die Rot-, Grün- und Blau-Empfindlichkeit ganz wesentlich modifiziert wird durch irgendwelche vorhergehende Belichtung, ist das bezüglich der Violettempfindlichkeit nicht der Fall; diese erwies sich stets unabhängig von aller Vorbestrahlung. Das Quantitative des Vorgangs ist daher für die Einwirkung violetten Lichts wesentlich leichter festzustellen, als für die der übrigen Farben; daher soll im folgenden nur die Violettempfindlichkeit näherer Betrachtung unterzogen werden. Zwar ist die zahlenmäßige Feststellung der reinen Violettwirkung nicht ganz sicher, weil es mir nicht gelang, ein Lichtfilter zu finden, das ausreichend durchlässig ist für die violette Strahlung und dabei doch alles längerwellige Licht völlig

absorbiert. Vielmehr mußte ich Farbgläser benutzen, durch die noch etwas von dem im Jodsilber bereits schwach absorbierten Dunkelblau hindurchging; und die dieser Strahlung entsprechende Empfindlichkeit wurde bereits merklich beeinflußt durch violette Vorbelichtung. Aber der Anteil an der Gesamtempfindlichkeit, welcher diesem schwächer absorbierten Licht zukommt, ließ sich für sich feststellen und von der Gesamtempfindlichkeit abziehen, so daß dann Zahlen resultierten, welche nahe die reine Violettwirkung darstellen müssen.

4. Welcher Art sind nun die Elektrizitätsträger, die im violett belichteten Jodsilber neu entstehen? Zunächst erscheint es am plausibelsten, die Dissoziation des Jodsilbers selbst in $Ag^{\cdot}$ und J' anzunehmen. Wenn es sich aber tatsächlich um eine solche handelt, dann muß offenbar, da ja, dieser Annahme gemäß, die Konzentration der Ag- und J-Ionen im belichteten Jodsilber größer ist als im dunkeln, die Konzentration eben dieser Ionen in der Flüssigkeit, die mit belichtetem Jodsilber im Gleichgewicht ist, entsprechend größer sein als für diejenige Lösung, die in bezug auf dunkles Jodsilber gesättigt ist; das Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers muß also durch Belichtung steigen. Dieser Schluß kann einer experimentellen Prüfung unterworfen werden; man hat die durch dieselbe violette Strahlung herbeigeführte Zunahme einerseits des Leitvermögens von festem Jodsilber, andererseits seiner Löslichkeit miteinander zu vergleichen. Messungen der ersten Art wurden angestellt an dünnen, auf Glasplatten niedergeschlagenen und mit geeigneten Platinelektroden versehenen Jodsilberschichten, die, damit sie unter möglichst denselben Bedingungen ständen wie bei den sogleich zu beschreibenden Versuchen über Löslichkeitsänderung, längere Zeit in Wasser gestanden hatten, dann oberflächlich abgetrocknet und schnell in einen Trog eingehängt wurden, dessen Luft mit Wasserdampf gesättigt war. Diese Schichten erhöhten, wenn von violettem Licht getroffen, sofort ihr Leitvermögen; und zwar ermittelte sich diese Zunahme für die violette Strahlung einer kräftigen Schuckertschen Projektionslampe, nach Berücksichtigung des durch die adhärierende Wasserhaut bedingten Nebenschlusses zu etwa dem 40—50fachen des Dunkelleitvermögens solchen wasserdurchtränkten Jodsilbers. — Andererseits wurde der Nachweis einer etwaigen Löslichkeitsänderung auf dem folgenden Wege versucht. Wenn die Konzentration der Ag- und J-Ionen in der Flüssigkeit an einer violett belichteten Oberfläche des Jodsilbers größer ist als an einer

dunkel gehaltenen, so müssen von einer auf Glas niedergeschlagenen Jodsilberschicht, die, in Wasser oder verdünnte KJ-Lösung tauchend, zur Hälfte violett bestrahlt wird, die belichteten Stellen dünner, die dunklen dicker werden, weil von jenen zu diesen, entsprechend den Unterschieden des osmotischen Drucks, ein Überdestillieren des gelösten Jodsilbers stattfindet. Eine solche Dickenänderung müßte erkennbar werden durch die Verschiedenheit der Interferenzfarben beider Plattenhälften, noch genauer durch Verschiebung der Interferenzstreifen im Spektrum des von beiden Hälften reflektierten Lichts. Eine solche Veränderung war aber nicht nachweisbar, auch dann nicht, wenn das violette Licht der Bogenlampe eine Stunde lang eingewirkt hatte auf eine Jodsilberschicht, die in $^1/_2$ norm. KJ-Lösung stand. Nimmt man an, daß nach dieser Zeit die neue Gleichgewichtskonzentration wenigstens für eine Flüssigkeitsschicht von einigen Millimetern sich eingestellt hat, so kann man aus der bekannten Jodsilbermenge, welche in der genannten Lösung, natürlich größtenteils in Form des komplexen Salzes, enthalten ist, sowie aus der Genauigkeit, mit der eine etwaige Verschiebung der Interferenzstreifen sich feststellen lassen würde, einen oberen Grenzwert für die Löslichkeitszunahme ermitteln. Auf diese Weise ergab sich, daß die Löslichkeit des intensiv violett belichteten Jodsilbers, wenn überhaupt, dann höchstens 15—20 $^0/_0$ größer ist als die des dunkeln Salzes.

Die Änderungen, welche Leitfähigkeit und Löslichkeit des Jodsilbers durch violette Belichtung erfahren, gehen also auch nicht entfernt einander parallel; erstere nimmt sicher außerordentlich viel stärker zu, als es möglicherweise letztere tut. Damit ist aber die Annahme, daß die Leitfähigkeitsvergrößerung im violetten Licht einer elektrolytischen Dissoziation des AgJ selbst zuzuschreiben sei, unhaltbar geworden. Von weiteren Möglichkeiten wäre dann die ins Auge zu fassen, daß die im Jodsilber gelösten Stoffe, also das Wasser oder die in ihm enthaltenen Salze, die „Lichtionen" liefern; es müßte dann also im Licht das Gleichgewicht zwischen dissoziiertem und undissoziiertem Anteil dieser Stoffe zugunsten des ersteren verschoben werden, d. h. in bezug auf das Gelöste die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels zunehmen. Aber auch diese Annahme ist unbefriedigend; denn nach dem, was man über die dissoziierende Kraft von Lösungsmitteln weiß, ist es wahrscheinlich, daß sich dieselbe nicht nur bezüglich etwaiger gelöster Stoffe, sondern auch des Lösungsmittels selbst äußerst; ein Lösungsmittel, in

welchem gelöste Körper stark dissoziiert sind, pflegt auch selbst merklich elektrolytisch zerfallen zu sein. Somit ist, da eine der Leitfähigkeitsvergrößerung entsprechende Zunahme der elektrolytischen Spaltung des Jodsilbers selbst sicher nicht vorliegt, auch eine solche für die im Jodsilber gelösten Stoffe nicht anzunehmen.

5. Die im violetten Licht auftretenden Elektrizitätsträger entstehen also wahrscheinlich nicht durch elektrolytische Spaltung des Jodsilbers selbst oder der in ihm gelösten Stoffe; dann aber ist es überhaupt unwahrscheinlich, daß sie gewöhnliche elektrolytische Ionen seien. Und in der Tat führt der im weiteren skizzierte Versuch, die Beweglichkeit der Lichtionen zu ermitteln, unter der Annahme, daß es sich um elektrolytische Ionen handele, zu ganz unwahrscheinlichen Resultaten. Die nun zu erörternden Betrachtungen gehen von der folgenden Tatsache aus. Es zeigt sich, daß eine Jodsilbermembran, die in der früher beschriebenen Weise zwischen zwei als durchsichtige Zuleitungen dienende Flüssigkeitsmassen eingeschaltet ist, bei einseitiger violetter Belichtung ihren Widerstand auffallend stark vermindert; aus dem bekannten Absorptionskoeffizienten des Jodsilbers für die wirksame violette Strahlung ergibt sich, daß die Lichtstärke in einer Tiefe der Membran, wo das Leitvermögen sicher noch sehr stark durch Belichtung erhöht wird, nur noch das ca. 10^{-40}fache der anfänglichen Intensität beträgt. Daß aber so schwache Belichtung noch irgend nachweisbaren Einfluß auf das Leitvermögen ausüben könnte, ist natürlich ausgeschlossen; man wird so zu dem Schluß gedrängt, daß die widerstandsvermindernde Wirkung des Lichts viel tiefer eindringe als dieses selbst. Und dieser Schluß findet vollauf Bestätigung. Wäre nämlich das Leitvermögen allenthalben nur durch die lokale Lichtstärke bedingt, dann müßte Einschalten einer sehr dünnen, auf Glas niedergeschlagenen Jodsilberschicht in den Gang des violetten Strahlenbündels, welches auf die Jodsilbermembran einwirkt, die an letzterer infolge der Belichtung beobachtete Widerstandsabnahme zwar vermindern, aber diese Verminderung dürfte höchstens einen Betrag haben, der zum Gesamtwiderstand in demselben Verhältnis steht, wie die Dicke des vorgeschalteten Jodsilbers zur Dicke der Membran. Denn unter der genannten Voraussetzung würde Einschieben des Jodsilberfilters, das ja[6]) die Kurve der Lichtstärke im Innern der Membran eben um die Dicke des Filters verschiebt, gleichzeitig die Leitfähigkeitskurve nur verschieben um denselben Betrag. Es muß also dann eine Schicht der Membran von der Dicke des vorgeschalteten Jodsilber-

filters aus dem belichteten in den dunklen Zustand übergehen und damit eine Widerstandsänderung des Ganzen auftreten, die den obengenannten Höchstbetrag nur dann erreichen kann, wenn das Leitvermögen der belichteten Schicht unendlich groß wird gegen das Dunkelleitvermögen, im andern Fall aber noch geringer bleibt. Solche Versuche zeigten nun aber stets, daß die beobachtete Widerstandsänderung außerordentlich viel — bei geringen Dicken des vorgeschalteten Jodsilberfilters z. B. bis zu 30mal — größer war, als sie nach den obigen Überlegungen hätte sein dürfen; das bedeutet offenbar, daß die genannte Voraussetzung eben nicht richtig ist, daß also das Leitvermögen nicht allenthalben durch die lokale Lichtstärke allein gegeben ist, sondern daß die Lichtionen vom Ort ihrer Entstehung in das Innere der Jodsilbermembran hineindiffundieren und bis zu ihrer Neutralisation merkliche Wege zurücklegen und so in weit bedeutendere Tiefen gelangen, als sie vom Licht selbst erreicht werden. Es ist deshalb die vereinfachende Annahme gerechtfertigt, daß die Bildung der Ionen durch violette Bestrahlung nur stattfinde in einer unendlich dünnen Oberflächenschicht der Jodsilbermembran, und daß von hier nach tiefer gelegenen Schichten hin die Konzentration abnehme nach einem Gesetz, das nur die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen sowie die Schnelligkeit, mit der dieselben neutralisiert werden (Rekombinationsgeschwindigkeit), berücksichtigt.

Macht man nun über die Natur des elektrolytischen Spaltungsvorgangs die einfachste Annahme, nämlich daß sie binären Charakter habe und je ein einwertiges Anion und Kation liefere, ferner, daß die im Licht auftretenden Ionen nicht bereits in der dunkeln Membran vorhanden sind,[7]) so ist es leicht, die Art der Verteilung des Leitvermögens anzugeben. Die Äquivalentkonzentration c der Lichtionen ist offenbar Funktion der Zeit t und der zur Plattenoberfläche senkrechten Richtung x. Die während der Zeit dt in einem Volumelement auftretende Konzentrationszunahme dc resultiert aus dem Diffusionsanteil $D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}dt$, wo D die Diffusionskonstante des Ionenpaares, und dem Rekombinationsanteil $-\alpha c^2 dt$, wo α die Rekombinationskonstante ist. Somit gilt die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha c^2.$$

Setzt man mit **Nernst**[8]) für die Diffusionskonstante D, bezogen auf die Sekunde,

$$D = 5{,}2 \cdot 10^{-7} \frac{u\,v}{u+v},$$

wo u und v die Beweglichkeiten von Anion und Kation sind, und berücksichtigt, daß

$$\frac{u\,v}{u+v} \leqq \frac{u+v}{4}, \text{ also etwa } = \varrho \frac{u+v}{4}, \text{ wo } \varrho = 1,$$

so wird $D = 1{,}30 \cdot 10^{-7} \cdot \varrho\,\Lambda$, wo $\Lambda = u + v =$ Äquivalentleitvermögen. Multipliziert man die obigen Differentialgleichungen mit Λ und setzt $\Lambda c = \lambda =$ spezifisches Leitvermögen, so entsteht:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = 1{,}30 \cdot 10^{-7} \varrho\,\Lambda \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} - \frac{\alpha}{\Lambda} \lambda^2.$$

Zur Ermittlung der hauptsächlich interessierenden Größe $\Lambda = u + v$ werde diese Gleichung auf bestimmte Fälle angewandt. Zunächst auf den stationären Belichtungszustand, für welchen $\frac{\partial \lambda}{\partial t} = 0$. Dabei gelten dann die Grenzbedingungen $\lambda = \lambda_0$ für $x = 0$ und $\lambda = 0$, sowie $\frac{d\lambda}{dx} = 0$ für $x = \infty$. Diesem System wird genügt durch die Funktion:

$$\lambda = \left(\frac{2\,r}{2 + q\,r\,x}\right)^2,$$

worin $r = \sqrt{\lambda_0}$ und $q = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{10^7}{1{,}30} \frac{\alpha}{\varrho\,\Lambda^2}}$. λ_0, also auch r, kann man entnehmen aus bereits obenerwähnten Versuchen über die im violetten Licht stattfindende Widerstandsänderung von Jodsilberschichten, die auf Glasplatten niedergeschlagen sind und die Verbindung zwischen Platinelektroden, die an den Enden dieser Glasplatten sitzen, herstellen. Sind die Jodsilberschichten ausreichend dünn, dann darf die Lichtstärke als überall konstant angesehen werden; andernfalls ist es leicht, eine Korrektion wegen der Abnahme der Lichtionenkonzentration nach der Tiefe anzubringen. So ergibt sich $r = 8{,}7 \cdot 10^{-3}$ Ohm$^{-1/2}$ cm$^{-1/2}$. Um nun noch das in der letzten Gleichung vorkommende q zahlenmäßig zu bestimmen, braucht man nur die im violetten Licht stattfindende Widerstandsänderung der dickeren Jodsilbermembran, die in beschriebener Weise zwischen durchsichtige Flüssigkeitszuleitungen eingeschlossen ist, zu ermitteln. Denn das gesamte Leitvermögen an irgendeiner Stelle setzt sich zusammen aus dem Anteil l, der von den auch im Dunkeln beständigen Ionen herrührt, und dem durch die Lichtionen be-

dingten Wert λ, ist also $= (l + \lambda)$. Somit ist der Dunkelwiderstand $W_d = \int_0^\delta \frac{1}{F} \frac{dx}{l}$ und der Hellwiderstand $W_h = \int_0^\delta \frac{1}{F} \frac{dx}{l + \lambda}$, wo F den Querschnitt, δ die Dicke der Membran bedeutet. Setzt man in W_h den Ausdruck für λ ein und integriert, so ergibt sich die experimentell bestimmbare, verhältnismäßige Widerstandsänderung $\varDelta W$ in Prozent des Dunkelwiderstandes:

$$\varDelta W = 100 \frac{W_d - W_h}{W_d} = \frac{200}{q \cdot \delta \sqrt{l}} \left(\operatorname{arc\,tg} \left[\frac{\sqrt{l}}{2r} (2 + q r \delta) \right] - \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{l}}{r} \right).$$

Aus den Versuchsdaten $\varDelta W = 3{,}3\,\%$, bei $\delta = 0{,}030$ cm, $l = 5{,}3 \cdot 10^{-6}\ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ folgt $q = 1{,}13 \cdot 10^6$. Setzt man diesen Wert in den Ausdruck für q ein, so folgt, mit $\varrho \leqq 1$:

$$\frac{\alpha}{\varDelta^2} (\leqq) 2{,}5 \cdot 10^5 .$$

Zweitens möge die ursprüngliche Differentialgleichung angewandt werden auf den Fall plötzlicher Verdunklung der Jodsilbermembran; und zwar werde nach der Geschwindigkeit gefragt, mit der der Widerstand dem definitiven Dunkelwert zustrebt. Zunächst sei die experimentelle Einrichtung beschrieben, die hier benutzt wurde. Der Belichtungstrog mit der Jodsilbermembran war in üblicher Weise in eine W h e a t s t o n e sche Brückenanordnung eingebaut, die zur Vermeidung der Polarisation von schnell kommutiertem Gleichstrom, erhalten aus einer kleinen Akkumulatorenbatterie unter Vermittlung eines rotierenden Stromwenders durchflossen wurde; im Galvanometerkreis lag ein zweiter, mit dem ersten mechanisch fest verbundener, also synchron laufender Stromwender, der den Strom wechselnder Richtung in pulsierenden Gleichstrom zurückverwandelte, welcher dann in einem Galvanometer gewöhnlicher Art gemessen werden konnte. Mittels einer rotierenden, mit sektorenförmigen Ausschnitten versehenen Pappscheibe wurde die Jodsilbermembran intermittierend belichtet und durch einen auf der Pappscheibe befestigten, also synchron mit ihr umlaufenden Kontaktmacher der Galvanometerkreis in geeigneten Augenblicken während ganz bestimmter Zeitdauer geschlossen. War nun vor die rotierende Pappscheibe ein undurchsichtiger Schirm eingeschoben, die Jodsilbermembran also dauernd dunkel gehalten, so mußte natürlich, damit das Galvanometer stromlos wurde, der Schleifkontakt auf dem Brückendraht entsprechend dem Dunkelwiderstand der Membran

eingestellt werden. Und wenn dann der Schirm entfernt wurde, so ließ sich aus dem dabei beobachteten Galvanometerausschlag der mittlere Widerstand W_m während der Kontaktdauer berechnen, sobald noch bekannt war, welche Einstellungsänderung das Galvanometer zeigte, wenn, nach Wiedereinschieben des Schirmes, der Schleifkontakt auf dem Brückendraht um ein bestimmtes Stück verschoben wurde. Dabei ergab sich, daß bei Entfernen des Schirmes ein Ausschlag des Galvanometers niemals zu erkennen war, wenn der Galvanometerkreis in eben dem Augenblick geschlossen wurde, in welchem die Verdunklung der Membran begann, daß also die Annäherung an den Dunkelwiderstand W_d so schnell geschieht, daß der mittlere Widerstand W_m während der kurzen Zeit τ unmittelbar nach Verdunklung schon nicht mehr merklich von W_d abweicht. Allerdings ist durch die bei diesen Versuchen verwendeten Apparate eine geringe Empfindlichkeit bedingt, und so läßt sich mit Sicherheit denn nur behaupten, daß $(W_d - W_m)$ einen gewissen, eben durch die Gesamtempfindlichkeit gegebenen Betrag nicht überschreitet; zu bezweifeln ist aber nicht, daß durch geeignetere Instrumente dieser obere Grenzwert sich ganz erheblich wird herabdrücken lassen. Als vorläufiges Resultat möge angegeben werden:

$$\frac{W_d - W_m}{W_d - W_h} = Q \leqq 0{,}076 \text{ bei } \tau = 0{,}0167 \text{ Sekunden.}$$

Hierin ist W_h wieder der Hellwiderstand der Membran; τ ist aus den Abmessungen und der Geschwindigkeit des Kontaktmachers berechnet.

Um nun die Größe Q, für welche so ein oberer Grenzwert bestimmt wurde, durch die in der ursprünglichen Differentialgleichung vorkommenden Größen auszudrücken, wäre die vollständige Lösung jener Gleichung zu suchen. Diese Aufgabe bietet aber erhebliche mathematische Schwierigkeiten, die auf dem folgenden Wege umgangen werden können. Es werde der einfachere Fall behandelt, daß bei konstanter Lichtstärke in der ganzen Membran die Konzentration der Lichtionen und somit das von diesen herrührende Leitvermögen λ nur von der Zeit, nicht mehr vom Ort abhänge. Dann verschwindet aus der ursprünglichen Differentialgleichung das Diffusionsglied; das zu lösende System lautet dann:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\frac{\alpha}{A}\lambda^2,$$

mit den Grenzbedingungen $\lambda = \lambda_a$ für $t = 0$ und $\lambda = 0$ für $t = \infty$.

Dessen Integral ist:

$$\lambda = \frac{\lambda_a}{1 + \lambda_a \frac{\alpha}{A} t}.$$

Schreibt man nun:

$$Q = \frac{W_d - W_m}{W_d - W_h} = \frac{1/l - 1/\tau . \int_0^\tau \frac{dt}{l + \lambda}}{1/l - 1/(l + \lambda_a)}$$

und setzt für λ obigen Ausdruck ein, so entsteht:

$$Q = \frac{l(l + \lambda_a)}{l^2 \lambda_a \frac{\alpha}{A} \tau} . \ln \left(1 + \frac{l . \lambda_a}{l + \lambda_a} \tau\right).$$

Führen wir hierin für λ_a denjenigen Wert von allen in der violett bestrahlten Membran vorkommenden λ-Werten ein, welcher Q den kleinsten Betrag Q' annehmen läßt, so wissen wir, daß das wirklich für die ganze Membran gültige Q größer ist als das so berechnete Q', daß somit für unsern Fall sicher die Ungleichung gilt:

$$Q' < 0{,}076.$$

Nun wird dieses Minimum Q', wovon man sich durch Differenzieren nach λ_a leicht überzeugt, erreicht für ein größtes λ_a, also für $\lambda_a = \lambda_0$; mithin ist:

$$\frac{l(l + \lambda_0)}{l^2 \lambda_0 \frac{\alpha}{A} \tau} . \ln \left(1 + \frac{l \lambda_0}{l + \lambda_0} \frac{\alpha}{A} \tau\right) < 0{,}076 \text{ bei } \tau = 0{,}0167 \text{ Sekunden.}$$

Setzt man hierin die in früher beschriebener Weise ermittelten Werte von l und λ_0 ein, nämlich $l = 5{,}3 . 10^{-6}$, $\lambda_0 = 150 . 10^{-6}$ (natürlich für dieselbe Lichtstärke bestimmt), so entsteht:

$$\frac{\alpha}{A} > 6{,}2 . 10^8.$$

Dieses in Verbindung mit dem bereits gefundenen:

$$\frac{\alpha}{A^2} (\leqq) 2{,}5 . 10^5,$$

liefert:

$$A > 2470.$$

Vergleicht man nun diesen Wert $A = u + v > 2470$ mit den im gleichen Maß ausgedrückten, in wäßrigen Lösungen bestimmten Werten für solche Ionenpaare, an die vom Standpunkte unserer

Voraussetzungen am ehesten zu denken wäre, z. B. AgJ mit $\Lambda = 122$, KJ mit $\Lambda = 131$, selbst $H^{\cdot} + OH'$ mit $\Lambda = 492$ usw., berücksichtigt man weiter, daß es sich hier nur um einen unteren Grenzwert handelt, der durch Wahl geeigneterer experimenteller Hilfsmittel unzweifelhaft ganz bedeutend erhöht werden kann, so erkennt man, daß den angenommenen elektrolytischen Ionen, die sich doch nach früherem im *festen* Jodsilber bewegen, ganz außerordentlich viel größere Beweglichkeiten zugeschrieben werden müßten, als sie in wäßrigen Lösungen vorkommen. Das aber ist so unwahrscheinlich, daß die Vermutung nicht abzuweisen ist, die Lichtionen seien überhaupt nicht elektrolytische Ionen, sondern Elektrizitätsträger von ganz anderer, leichter beweglicher Art, also wohl *freie Elektronen.*

Diese Vorstellung würde besagen, daß feuchtes Jodsilber bei violetter Bestrahlung metallisches Leitvermögen gewinnt. Das aber kommt heute nicht überraschend. Denn eben dieses muß ja auch bei Körpern stattfinden, die das Lenardsche Phänomen zeigen, da die durch Lichtwirkung aus den Atomen losgelösten negativen Elektronen eine endliche Zeit im Innern des Körpers verbleiben müssen, ehe sie eventuell aus dessen Oberfläche austreten. Versuche über etwaige Leitfähigkeitserhöhung ultraviolett bestrahlter, photoelektrisch empfindlicher Körper sind meines Wissens nur von Bädeker[9]) angestellt worden, und zwar ohne Erfolg. Indes waren die von ihm verwendeten Stoffe (Platin und Antimon) gute Leiter, so daß eine geringe Abnahme des Widerstands sehr wohl unmerklich sein konnte; Versuche mit photoelektrisch empfindlichen, schwach leitenden Elektrolyten würden aussichtsreicher sein. Im Prinzip ist jedenfalls die Leitfähigkeitserhöhung nicht zu bezweifeln.

Hinsichtlich des Leitvermögens verhält sich also, den oben gewonnenen Anschauungen zufolge, violett belichtetes Jodsilber qualitativ nicht anders wie einer der zahlreichen photoelektrisch empfindlichen Elektrolyte im ultravioletten Licht; wird nun auch trocknes, violett belichtetes Jodsilber den Lenardschen Effekt zeigen? Das muß davon abhängen, ob die Geschwindigkeit der negativen Elektronen so groß ist, daß diese aus dem festen Stoff heraustreten können. Versuche, die Herr Wilson im hiesigen Institut angestellt hat und über die er demnächst berichten wird, haben ergeben, daß das Lenardsche Phänomen am Jodsilber im violetten Licht durchaus *nicht* zu beobachten ist, während es im ultravioletten Licht recht kräftig auftritt. Das besagt, daß die Geschwindigkeit der durch violettes Licht losgelösten Elektronen gering, der durch ultraviolettes

Licht in Freiheit gesetzten aber bedeutend ist. Im Einklang hiermit findet Herr Wilson, daß die Leitfähigkeitsvergrößerung des Jodsilbers bei violetter Bestrahlung bedeutend, bei ultravioletter zwar noch merklich, aber sehr schwach ist; in der Tat muß gemäß der Drudeschen Elektronentheorie das durch ein Elektron bewirkte elektrische Leitvermögen ceteris paribus um so kleiner sein, je größer die Eigengeschwindigkeit des Elektrons, d. h. je kürzer die Zeit ist, in der es seine freie Weglänge durchläuft. Gerade die Elektronen, die das Leitvermögen stark erhöhen, werden den Lenardschen Effekt schwach zeigen, und umgekehrt. Somit haben wir es im violett belichteten Jodsilber mit Elektronen zu tun, denen durchaus der Charakter des normalen Metallelektrons zukommt.

Literatur.

1) Vom Verf. auszugsweise mitgeteilt nach dem ausführl. Aufsatz in Dr. Ann. **16.** p. 193 u 417. 1905.

2) E. Becquerel, La lumière. **2.** p. 121 ff. Paris 1868.

3) H. Scholl, Wied. Ann. **68.** p. 149. 1899; Arch. f. wiss. Phot. **1.** p. 241. 1899.

4) S. Arrhenius, Sitzungsber. der K. Akad. der Wiss. zu Wien, Mathem.-naturwiss. Klasse **96.** p. 831. 1887.

5) Über das Einzelne der Herstellungsweisen und besondere Eigenschaften der Präparate vergleiche den ausführlichen Aufsatz in Dr. Ann. **16.** p. 204 ff. 1905.

6) Der störende Einfluß des Reflexionsverlusts am Jodsilberfilter ist bei diesen Versuchen dadurch beseitigt, daß das Jodsilberfilter ausgetauscht wird gegen einen Glasplattensatz, der ebenso stark reflektiert, aber nicht merklich absorbiert.

7) Wäre das wohl der Fall, so würde das Problem noch mehr Unbekannte enthalten und nicht mehr lösbar sein. Mit Rücksicht darauf, daß das Leitvermögen der belichteten Schichten so erheblich größer ist als das der dunkeln, erscheint es statthaft, die obige vereinfachende Annahme zu machen; erhebliche Fehler sind dabei nicht zu befürchten.

8) W. Nernst, Theoret. Chemie. 4. Aufl. 1903. p. 370.

9) Bädeker, Leipz. Ber. **55.** p. 198. 1903.

Leipzig, Phys. Institut der Universität.

(Eingegangen am 23. Januar 1906.)

Die Bogenspektra von Neodym und Praseodym.

Von Max Bertram.

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der in jüngster Zeit veröffentlichten, im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführten Untersuchungen der Bogenspektra seltener Erden und behandelt die beiden Didymkomponenten Neodym und Praseodym. Die große Verwandtschaft dieser beiden Elemente zueinander (sie wurden erst 1885 nach großen Schwierigkeiten von Auer von Welsbach getrennt), wie auch zu anderen seltenen Erden, besonders denen der Ceritgruppe, ließ es wünschenswert erscheinen, sie einer genauen spektroskopischen Untersuchung zu unterziehen.

Wie schon in obigen Abhandlungen angedeutet, ist das Haupterfordernis, um durch derartige Arbeiten ein brauchbares Zahlenmaterial und genaue Tabellen der Wellenlängen der einzelnen Spektra zu erhalten, die Einheitlichkeit des dabei angewandten Verfahrens. Ich habe daher zunächst auf die Aufnahmebedingungen und Meßmethode kurz hinzuweisen.

Die Aufnahmen wurden mit einem ganz vorzüglich aufgestellten großen Rowlandschen Konkavgitter[1]) von 16000 Linien pro inch und 6,6 m Krümmungsradius gewonnen. Das Gitter wurde an vier verschiedenen Stellen bei $\lambda = 2500$, $\lambda = 3400$, $\lambda = 4200$, $\lambda = 5300$ eingestellt und so der ganze Spektralbereich vom äußersten Ultraviolett bis hinauf zu den D-Linien photographiert. In den drei ersten Stellungen benutzte ich einfache Schleußnersche Gelatine-Emulsionsplatten, bei $\lambda = 5300$ dagegen orthochromatische. Die Expositionsdauer des Präparats, das im galvanischen Kohlebogen bei 6—8 Ampère Stromstärke und 220 Volt Spannung zum Leuchten gebracht wurde, schwankte zwischen 5 und 45 Minuten.

Zur Orientierung auf der Platte wurde hierbei zunächst die eine Hälfte der Kassette abgeblendet und nachher über das ganze Spektrum Eisen photographiert, indem jetzt die Kohlestäbe durch Eisenelektroden ersetzt wurden.

Auf den so erhaltenen Platten wurden in Abständen von ca. 15—20 A.E. nach dem Eisenatlas von Kayser und Runge[2]) und den von Kayser dazu angegebenen Wellenlängen[3]) Normalen markiert. Da letztere aber nur bis $\lambda = 4500$ reichen, mußte ich darüber hinaus die Eisenlinien aus dem Rowlandschen Sonnen-

atlas[4]) benutzen. Zum Ausmessen der auf den Platten besonders anpunktierten Linien meines Präparates bediente ich mich der nach Angaben von Prof. Kayser konstruierten Teilmaschine,[5]) und zwar nach einer Methode, die sich schon bei den anderen einleitend angedeuteten Arbeiten gut bewährt hat und jetzt im hiesigen Institut fast ausschließliche Verwendung findet. Es wird hierbei, von einer bestimmten Anfangsnormalen ausgehend, bis zu einer um 100 bis 200 A.E. höher liegenden jede Linie sorgfältig eingestellt und die ihr entsprechende Stellung des Mikrometerkopfes markiert. Das Gleiche geschieht bei dem Rückgang der Schraube von den höheren Wellen zu den niederen, wobei jedoch durch den toten Gang der Schraube jede Einstellung eine gewisse Differenz erhält (ca. $^1/_{10}$ eines Schraubengangs).

Zur Anfangsnormalen zurückgelangt, wird jetzt die Kurbel um eine halbe Umdrehung zurückgedreht und die Platte so verschoben, daß die Anfangsnormale wieder genau einsteht. Alsdann erfolgt in derselben Weise eine weitere Hin- und Zurückmessung. Die Mittelwerte aus den vier Ablesungen dienen dann zur Bestimmung der Wellenlänge. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß jeder Schraubengang an vier verschiedenen Stellen benutzt wird und so der jedem einzelnen eigene, manchmal sehr beträchtliche Fehler auf ein Minimum beschränkt bleibt. Im allgemeinen machte ich nun zwei solcher Serien von vier Messungen, und, wenn die dabei erzielte Genauigkeit zu wünschen übrigließ, noch eine dritte und vierte.

Aus den im folgenden angegebenen, beliebig herausgegriffenen Genauigkeitstabellen ersieht man, daß die Mittelwerte bis auf etwa 0,005 A.E. richtig sind:

Tabelle aus dem Nd-Spektrum.

I	Messung I	II	III
1	4067,047	046	
1	67,862	852	
2	69,038	032	
6	69,417	426	
1	70,471	475	
1	71,589	582	
1	73,735	719	730
3	74,572	578	
10	75,356	354	360

Tabelle aus dem Pr-Spektrum.

I	Messung I	II	III
1	4065,294	298	
1	65,719	718	
1	66,223	240	225
2	67,510	514	
4	68,953	954	
3	70,390	399	
1	71,499	503	
2	72,670	666	
1	73,057	049	

Von besonderem Werte für die vorliegende Arbeit war es nun, daß mir durch die Güte des Herrn Prof. Kayser nicht nur ein einzelnes Präparat, sondern eine Reihe derselben zur Verfügung gestellt werden konnten. Es waren nicht weniger als zwei Neodym- und drei Praseodympräparate, die ich in den Bereich meiner Untersuchungen zog. Die ersteren waren ein Nd-Sulfat von Prof. Muthmann in München und ein aus dem chemischen Laboratorium von Dr. Drossbach in Freiberg i. Sa. stammendes Nd-Oxalat, die letzteren ebenfalls Muthmannsches Pr-Sulfat bezw. Drossbachsches Pr-Oxalat sowie ein Pr-Superoxyd von Dr. R. Meyer in Berlin.

Ich nehme an dieser Stelle gerne Veranlassung, den genannten Herren für die Überweisung ihrer Präparate meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Jedes dieser Salze wurde einzeln und immer unter gleichen Bedingungen in allen Stellungen des Gitters photographiert. Wegen der leichten Flüchtigkeit der Oxalate erwies es sich dabei als zweckmäßig, dieselben vor dem Gebrauche ebenfalls in Sulfate überzuführen.

Die entsprechenden Aufnahmen legte ich nun nebeneinander und markierte die ihnen gemeinsamen Linien. Dabei kam ich zu dem Ergebnis, daß die beiden Nd-Aufnahmen bis auf schwache Linien identisch waren. Bei der Stellung $\lambda = 2500$ war ein Ausmessen der wenigen dort liegenden Linien überflüssig, indem ich durch einen Vergleich mit einer bei gleicher Expositionsdauer hergestellten reinen Kohleaufnahme dieselben als von Verunreinigungen der Kohle herrührend sofort identifizieren konnte.

Zum Vergleich der von mir erhaltenen Spektrallinien mit denen anderer Elemente zog ich heran:

1. Die Yttrium- und Ytterbiummessungen von Prof. Kayser (Ky).[6]
2. Die Messung der Cyanbande bei $\lambda = 3883$ von Jungbluth (Jbl).[7]
3. Die Messung des Lanthans von Kellner (Ke).[8]
4. Die Messung des Lanthans von Wolff (Wo).[9]
5. Die Messung des Tantals von Morsch (Mo).[10]
6. Die Messung des Samariums von Rütten (Rü).[11]
7. Die Messung des Sonnenspektrums von Rowland (Rwl).[4]
8. Die Messungen der Bogenspektren sämtlicher Elemente von Exner und Haschek (E).[12] [13] Sodann stellte mir Herr Prof. Kayser noch eine handschriftliche Sammlung seiner eigenen Messungen der Bogenspektren vieler seltener Erden gütigst zur Verfügung.

Ich brauche wohl kaum hinzuzufügen, daß ich meine beiden eigenen Tabellen einem ganz besonders sorgfältigen Vergleich unterzog. Im Pr-Spektrum fand ich eine Reihe stärkerer Nd-Linien als ganz schwache Linien wieder, so daß in den Pr-Präparaten vielleicht allerdings äußerst geringe Spuren von Nd vorhanden gewesen sind.

Was andere Verunreinigungen anbetrifft, so ließ sich im Nd-Spektrum mit den oben angeführten Tabellen überhaupt kein weiteres Element mit Sicherheit feststellen. Ganz anders verhielt sich in dieser Beziehung das Pr-Spektrum. In der sehr ausführlichen Abhandlung über die „Darstellung der seltenen Erden" von Dr. R. Böhm[14] wird auf die schwierige Trennung des Pr gerade vom La hingewiesen, und so war es denn vorauszusehen, daß die stärksten La-Linien in meinem Pr-Spektrum sich wiederfanden. Ich lasse diese Linien, die ich durch Vergleich mit den Tabellen von Wolff und Kellner heraussuchte, hier folgen und liefere damit gleichzeitig eine weitere Messung der stärkeren La-Linien.

Tabelle der Lanthanlinien.

I	λ	I	λ	I	λ
1	3193,134	4	3337,620	3	3381,043
2	3245,259	3	44,687	1	3550,940
3	65,760	1	76,426	1	74,530

I	λ	I	λ	I	λ
1	3613,245	1	4602,209	9	5183,582
2	28,981	2	4708,344	1	84,047
1	37,313	1	13,089	3	88,377
4	45,606	5	16,603	1	5204,295
3	50,312	1	17,743	3	12,016
1	62,208	5	20,089	2	34,444
1	3705,946	2	24,572	1	59,551
1	13,679	5	28,557	3	71,330
1	14,994	1	39,959	3	90,987
2	15,689	6	40,437	5	5302,142
1	25,180	6	43,254	2	02,797
4	59,241	5	48,900	4	03,706
2	80,840	1	50,576	1	40,842
4	90,971	2	67,072	2	77,278
4	94,931	1	70,604	3	81,174
1	3840,866	1	96,837	1	82,109
3	3916,182	1	4800,434	5	5455,345
2	21,666	4	04,201	1	58,868
1	36,341	4	09,164	1	64,566
6	49,242	4	24,231	3	82,462
6	88,675	1	27,023	1	91,265
5	95,934	2	39,703	2	93,650
5	4015,556	1	40,184	4	5501,527
1	36,750	1	50,746	1	02,434
1	37,368	1	50,976	2	04,014
4	43,068	1	55,110	1	06,212
1	50,241	5	61,073	1	17,560
1	60,442	1	79,007	3	35,869
1	64,918	6	4900,090	1	41,449
1	65,718	1	02,027	1	65,628
2	67,512	5	21,138	2	65,900
5	77,511	6	21,960	1	67,111
4	86,881	1	34,976	2	68,665
1	4105,035	2	46,579	2	88,525
4	23,397	2	49,926	3	5631,423
1	41,875	3	70,543	1	32,228
4	52,145	4	86,985	1	39,516
1	52,954	7	99,632	2	57,936
2	87,496	1	5047,057	1	67,793
2	96,713	1	50,730	2	70,213
1	4204,193	1	56,644	2	71,770
1	17,741	3	5106,430	2	96,402
5	38,567	6	14,754	1	5712,632
2	87,119	5	23,190	1	27,503
3	96,211	2	45,596	2	40,861
2	4322,642	2	56,906	2	44,620
1	54,561	1	57,607	1	62,032
1	64,821	2	58,856		
4	4430,078	2	77,476		

Als zweite bestimmt nachweisbare Verunreinigung fand ich mit Hilfe der Exner und Haschekschen Tabelle im Pr-Spektrum das Ce, und zwar mit nachfolgenden Linien:

Tabelle der Cerlinien.

I	λ	I	λ	I	λ
1	3171,805	1	3938,208	2	4137,819
1	3219,026	1	40,507	1	42,535
1	3485,175	1	42,885	1	45,170
1	3539,212	1	52,727	4	50,128
2	60,971	1	56,444	1	51,129
1	78,899	1	58,388	1	59,187
1	3609,852	1	61,048	2	65,747
1	23,988	1	84,807	1	67,033
1	47,090	1	90,223	3	86,771
1	53,831	1	93,047	1	98,833
2	55,999	2	4003,923	1	4203,134
1	59,383	2	12,549	1	09,598
1	60,794	1	15,081	1	22,759
2	68,132	1	24,636	1	27,928
1	3705,126	1	28,568	1	46,089
1	10,081	3	40,920	1	46,896
1	25,811	1	42,711	1	48,854
1	27,100	1	53,650	1	55,908
1	28,576	1	73,053	2	90,058
1	32,745	1	73,626	3	96,840
1	55,612	1	75,852	1	4300,493
1	64,240	1	76,000	1	06,883
1	65,149	1	85,460	1	20,894
1	86,807	1	89,010	1	49,921
1	3817,535	1	4107,641	1	86,967
1	48,752	1	15,549	2	91,793
1	53,348	1	17,439	1	4444,849
1	57,110	2	19,957	1	49,506
1	75,160	1	21,045	1	50,918
5	78,479	3	27,546	2	60,410
1	96,915	1	28,204	1	63,558
1	98,379	1	31,251	1	71,425
1	3904,489	1	33,962	1	84,048
1	09,421	1	35,588	1	87,096

Schließlich habe ich noch auf die Nd- und Pr-Messungen von Exner und Haschek hinzuweisen, die einzigen, die bis jetzt vorliegen. Im allgemeinen habe ich mehr Linien gefunden als diese Autoren, was ich jedoch auf eine längere Expositionsdauer bei meinen Aufnahmen glaube zurückführen zu können; manche Linien nämlich, die sie mit der Intensität 1, also als die schwächsten bezeichnen, haben bei mir schon höhere Intensität. Dann gehen sie auch nur bis etwa zur Wellenlänge 4700, während meine Messungen bis nahe an die D-Linien heranreichen. Ihre Angaben differieren von den meinigen zumeist in den Hundertsteln, was in der Art der Meßmethoden, des Projizierens und Ablesens einerseits und des weit

empfindlicheren Einstellens unter dem Mikroskop der Teilmaschine andererseits begründet ist.

Nicht unerwähnt lassen möchte ich noch, daß die stärksten Nd-Linien auch mit den von Rowland in seinem Sonnenatlas gemessenen übereinstimmen und auch im letzthin erschienenen Atlas von Hagenbach und Konen aufgeführt sind.[15])

In den nun folgenden Tabellen der gefundenen Wellenlängen sind die bestimmt als von Verunreinigungen der Kohle oder von La und Ce herrührend erkannten Linien weggelassen worden. Ein hinzugefügtes „E" bedeutet, daß die betreffende Linie auch von Exner und Haschek als Nd bezw. Pr geführt wird. Die Übereinstimmung meiner Werte mit den Wellenlängen anderer Elemente ist in den Bemerkungen besonders angegeben. Die meinen eigenen beiden Tabellen gemeinsamen Linien sind durch „Btr" bezeichnet. Die Intensitäten, die jedesmal beim Messen besonders angemerkt und zu einem Mittelwert vereinigt wurden, beruhen nur auf Schätzungen und können daher auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch erheben. Ich legte eine Skala von 1—10 zugrunde, so daß 1 eine noch gerade sichtbare, 10 eine der stärksten Linien des Spektrums bezeichnet.

Literatur.

1) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Diese Zeitschr. **I.** 325 bis 342. 1903.

2) Kayser u. Runge, Über die Spektren der Elemente (Anhang) Berlin 1888.

3) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum, Ann. d. Phys. **III.** 4. Folge.

4) H. A. Rowland, A preliminary table of solar-spectrum wave-lengths. Chicago 1896.

5) H. Kayser, Handbuch der Spekt., Bd. I, Kap. V, § 567.

6) H. Kayser, Die Bogenspektren von Yttrium und Ytterbium. Abhandl. der Berl. Akad. 1903.

7) Fr. Jungbluth, Inaug.-Diss., Bonn 1904.

8) J. Kellner, Inaug.-Diss., Bonn 1904.

9) E. Wolff, Inaug.-Diss., Bonn 1905.

10) H. Morsch, Inaug.-Diss., Bonn 1905.

11) Chr. Rütten, Inaug.-Diss., Bonn 1905.

12) Exner u. Haschek, Die Wellenlängen der Bogenspektren, I u. II, 1904.

13) Die Abkürzungen in den Klammern sind in den Tabellen an Stelle der betreffenden Namen verwendet.

14) R. Böhm, Die Darstellung der seltenen Erden. Leipzig 1905.

15) Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Jena 1905.

16) „f" bedeutet „schwach".

Tabelle der Neodymlinien.

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
4	2933,173		4	3176,098	E Wo 088 La	4	3255,167	E
1	62,989	E	1	76,769		3	56,261	E
1	63,683	E	2	79,035	E	3	57,033	E
1	3010,362		1	88,091	f	1	58,330	Mo 331$_1$ Ta
2	14,292	E	1	91,202	E	1	58,527	
1	14,863	f[16])	1	93,189	E	6	59,364	E Ky 362$_3$ Gd
2	18,456	E	1	95,205	f	1	59,594	E
1	39,081		1	98,468		1	60,360	
1	45,705		1	98,915		6	60,783	E
1	51,216		2	99,958		1	61,239	f E 230$_{20}$ Cd
1	52,252	E	1	3200,733	E	1	61,575	f
3	56,817	E	1	01,872	E	1	61,849	Btr 856$_1$
2	69,833	E	5	03,579	E	2	63,544	E
1	70,390		2	04,187	E	2	64,495	E
1	71,565	E	1	05,046	E	1	64,838	
4	75,486	E	1	06,413	f	6	65,246	E
3	79,484	E	2	11,108	E	5	65,497	E
2	80,217	E	1	12,988		1	66,353	Ky 358$_2$ Er
2	81,046	E	1	13,566		4	67,369	E
6	93,029	E	1	15,241		1	67,795	E
3	98,586	E	6	17,235	E	1	69,027	f
2	99,626	E	1	18,554		1	70,160	
3	3105,530	E	1	19,150	f	1	71,606	E
1	05,607	E	1	22,418		1	71,707	E
1	06,281	E	1	22,637	E	1	72,260	E
3	08,119	E	1	22,917	E	4	73,303	E
1	09,936		1	23,185	E	1	74,586	f
1	13,331	f	1	23,676	E	7	75,343	E
5	15,287	E	1	24,407	E	1	75,831	E
5	16,255	E	1	24,900		2	75,962	E Ky 945$_1$ Yb
2	19,861	E	5	28,159	E	3	76,251	E
4	23,175	E	1	30,840		1	77,687	
2	24,192	E	1	31,458	E	1	79,424	f
2	24,686	E	1	31,793	E	1	80,350	E
1	27,204	E	5	36,893		1	80,600	E
1	30,662	Mo 682$_3$ Ta	3	38,030	E	2	81,615	E
1	33,210		3	38,369	E	1	82,305	
7	33,715	E	1	39,884	E	1	84,060	f
5	35,008	E	1	42,186	Mo 176$_3$ Ta	7	85,221	E
1	36,199		1	42,379	Rü 398 Y,	2	86,746	E
4	37,359	E	1	43,138	[Ky 408$_7$ Y	1	87,376	f E 380$_{10}$ Pd
4	41,578	E	1	44,661		1	87,513	
1	43,117		1	45,015	f	3	87,965	E
1	44,666	E	1	45,667	E	1	88,717	f
3	44,938	E	1	46,473	E	4	89,670	E
2	48,625	E	1	46,798		1	90,163	E
2	49,400	E	1	48,631	Mo 638$_2$ Ta	4	90,776	E
4	49,625	E	1	50,973	E f	1	92,482	E
1	55,876	E	2	51,894	E f	1	93,164	E Ky 163$_2$ Gd
1	59,316	E	2	53,062		3	93,964	E
4	62,735	E	3	53,403	E	4	94,806	E
1	73,532		4	54,201	E	1	97,489	

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	3298,735	E	1	3349,474		1	3399,031	
1	99,713		1	49,729		1	3400,053	
7	3300,287	E	1	50,639	E	1	00,480	E
5	01,040	E	1	51,321	E f	1	03,597	E
4	04,783	E	1	51,967	E	1	04,960	f
3	05,261	E	1	52,320	E	1	05,825	
1	05,441	E	1	53,511	E	2	06,538	E
2	07,940	E	6	53,719	E	1	07,123	E
1	08,106	E	2	54,735	E	1	08,143	f
4	10,506	E	1	55,791	E Btr 805_4 Pr	1	08,728	f
5	11,038	E	6	56,038	E	1	09,442	f Ky 440_3 Gd
7	12,890	E	1	56,663	E	1	09,802	
6	13,285	E	1	58,267	E	6	10,377	E
5	16,142	E Btr 129_1	3	58,613	Btr 624_1 Pr	4	11,163	E
4	18,543	E	6	59,895	E	1	11,942	f
1	19,171	E	1	61,645	E	2	12,560	E
1	20,532	E Ky 537_3 Gd	1	61,902	E	1	14,452	E
1	21,532	f	2	64,475	E	4	15,704	E
1	22,434		5	65,056	E	1	17,249	
1	23,074	f	3	66,965	E Btr 943_1	1	20,238	E
1	23,391		1	67,526		1	21,364	
1	25,277	E	1	67,974	f	1	22,064	f Ky 062_2 Gd
5	26,030	E	1	68,520	f	2	25,351	E
2	26,350	E	1	68,952		5	29,064	E
1	26,581		1	69,153	E Rü 171_2	3	33,129	E
1	27,280	E	1	69,338		1	35,580	E
2	27,693	E	2	73,406	E	2	35,762	E
2	28,173	E	1	74,335	f Ky 320_2 Yb	1	38,753	E
8	28,398	E	1	75,048	E	2	39,344	E Rü 351_1, Ky
1	30,180	E	3	75,363	E	1	40,225	E [341_5 Gd
1	30,925		1	75,749	E	4	43,456	E
6	31,703	E	2	76,591	E	4	43,739	E
2	32,302	E	1	77,006	f	1	47,029	
3	33,153	E	1	78,016	E f	1	47,759	E
5	34,594	E	2	79,921	E Ky 931_2 Yb	1	50,854	
1	35,125		1	81,181		2	54,533	E
1	37,146	f	4	82,222	E	1	56,153	E
1	38,449		3	82,947	E	1	57,820	
6	39,185	E	1	84,824	E Ky 833_2 Yb	3	58,145	E
1	39,554	E	1	85,595		3	59,090	E
1	39,848		1	86,412	E	2	60,719	E
1	41,055		7	86,652	E	4	61,994	E
1	42,797	Ky 778_1 Gd	1	87,334	E	1	64,679	
1	43,494	E	1	87,855	f	1	65,069	E
1	43,786	f Rü 771_1	8	88,165	E Btr 158_1 Pr	1	67,914	
1	44,764	f E 740_8 La	1	88,610		1	68,308	E
3	45,214	E	3	89,461	E Rü 460_4 Sa	5	68,556	E
1	45,638	E	1	90,237	f	5	71,006	E
2	45,839	E	1	91,452	f	1	73,146	
4	46,712	E	1	91,755	f	1	73,566	
1	46,963	E	6	93,796	E	3	75,238	E
1	47,254		1	95,131		1	77,661	
4	47,690	E Ky 675_1 Yb	1	95,482	E	1	78,551	E
4	48,019	E	1	95,669	E	1	79,152	
5	48,269	E	1	96,872		4	81,574	E
1	48,694		4	98,472	E	1	82,325	E
1	49,065	E	1	98,688		1	82,646	E f

I	λ	Bemerkungen
2	3483,001	E
2	84,499	E
1	85,142	E
1	86,467	
1	86,968	E
1	88,002	
1	89,443	f
1	91,524	
1	92,452	
1	94,725	
1	95,650	E
1	96,198	E
1	96,660	breit
1	99,267	E Ky 260_2 Yb
1	99,747	E
1	3501,684	E
1	01,957	E f
1	02,169	E f
1	04,209	E
1	05,440	E
3	10,839	E
1	12,865	E
1	14,589	f
1	15,974	
1	16,326	
1	17,112	f Mo 120_1
1	18,149	[E 080_{100} Pd
1	19,012	E
1	19,937	E
3	22,185	E
1	23,116	E
1	23,752	E
5	27,671	E
1	28,383	E
1	28,690	
1	30,251	
1	31,073	breit
1	32,906	E breit
4	33,729	E
3	34,695	Rü 710_1, Btr E 695_2, Mo 704_2 Wo 713_2
1	35,786	f, breit,
1	36,221	E [Rü 794_3
2	37,605	E Btr 626_1
1	38,582	[Wo 626_2
1	38,969	E Btr 961_1
1	39,301	E [Rü 983_1
1	39,523	E
3	41,746	E
6	43,484	E
2	44,227	E sehr breit Btr 233_2 Btr 083_2,
4	45,088	E Rü 097_1, Wo 095_3
1	48,618	Btr 619_1

I	λ	Bemerkungen
2	3549,053	E
1	49,503	E Rü 510_1
1	49,952	
1	50,352	Rü 356_1, Btr
3	53,708	E Btr 709_2[347_1
1	54,450	
5	55,914	E
1	57,301	Btr 306_1
1	58,192	[Mo 310_2
1	59,224	E Mo 238_2
1	59,897	E [Rü 240_3
1	60,377	
3	60,888	E
1	61,750	E
1	62,164	
1	62,836	
2	63,942	Rü 946_1, Wo 943_3, Btr 926_2
2	66,245	Rü 246_1, Wo
1	66,947	[254_3, Btr 240_1
1	68,428	E
2	69,032	E
1	71,226	f Rü 216_1
1	72,549	E [Btr 230_1
1	72,905	E
1	73,319	E
1	74,484	E Mo 482_1
1	75,113	Btr 102_1
1	75,696	Btr 698_1
1	77,220	
1	78,595	
2	79,262	
1	80,073	breit Btr 080_1
1	80,350	E
1	80,650	E [Rü 991_1
1	81,979	Mo 987_1
1	82,801	E Rü 810_1
1	84,481	
1	86,672	
6	87,654	E
2	88,406	E
1	91,302	f
1	91,796	E
1	92,214	E
6	92,736	E Rü 734_9 Sa
1	93,256	E
1	94,329	E f
1	95,257	E
2	95,545	E
3	96,056	E
1	97,205	f
1	97,488	f
6	98,165	E
1	98,841	breit
4	99,559	E
2	3600,264	E
5	01,055	E

I	λ	Bemerkungen
1	3601,454	E
1	01,676	E
1	01,980	E
3	06,477	E
1	07,268	E
4	07,659	E
1	07,878	E
1	08,072	E
1	08,656	
1	09,622	E Rü 629^8 Sa
7	09,942	E
2	10,914	E
2	12,914	
1	13,338	f
1	14,118	E
2	15,852	
5	15,983	E
1	16,515	E f
1	16,936	E
1	17,249	E
1	18,131	E
1	19,889	
1	20,368	E
1	20,884	E
1	23,751	E f
1	24,486	
3	24,790	E
1	25,817	f
1	26,349	E
1	27,013	E
1	27,560	E
1	27,888	E
1	28,719	E
1	29,419	f
1	29,747	E
2	30,080	E
2	33,630	E
5	34,443	E
3	35,011	E
1	35,245	E
1	35,861	f
3	37,140	E
4	37,370	E
3	37,929	E
1	38,222	E
1	38,868	E
1	39,326	E
4	40,373	E
1	40,741	E
1	41,262	E
3	41,637	E
3	43,774	E
1	44,253	E
1	44,807	E
1	45,330	E
4	45,939	E
4	48,334	E

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
3	3650,562	E	2	3705,133	B Btr 126$_1$	1	3750,879	E
1	50,838	E	1	06,222		2	52,349	E
6	51,684	E	1	06,880	Btr 909$_4$	4	52,641	E
1	52,122		1	08,466		4	52,838	E
2	52,619	E	1	09,834	f	1	54,050	E
8	53,290	E	2	10,466	Rü 442$_6$ Y,	1	54,415	Rü 419$_1$, Btr
2	54,319	E	1	10,777	[Ky 448$_6$ Y	1	54,972	E [418$_1$
2	55,171	E	1	11,088		4	55,742	E
1	56,126		2	12,308		2	56,467	E
1	58,682		1	12,546	E	2	56,956	E Btr 940$_1$ Pr
1	60,123	E	6	12,949	E	1	57,441	f Btr 444$_1$
1	61,145	E	5	13,883	E	4	57,965	E
1	61,882		5	14,372	E	3	59,085	E
4	62,400	E Rü 405$_3$	5	14,970	E	5	59,930	E
2	63,208	E	4	15,219	E	2	60,462	Btr 480$_2$
1	64,136	E	3	15,560	E	1	61,114	Btr 124$_2$
7	65,364	E	4	15,841	E	2	61,712	E
1	65,911	E	1	17,082		1	62,260	E
1	68,969	E Btr 980$_5$ Pr	1	17,609		1	62,480	Btr 480$_1$
1	70,670	Rü 653	1	18,398		1	62,945	Btr 935$_1$
2	71,098	E	6	18,721	E	3	63,627	E
2	71,643	E	1	19,068	f E 060$_{15}$ Pd	2	66,081	E
2	71,846	E	1	19,407	E	1	66,743	E
6	72,503	E	5	20,702	E	1	68,852	E
1	73,240		4	21,489	E	1	69,482	E
6	73,677	E Btr 654$_1$	1	21,901	E	4	69,791	E
1	74,272	Btr 278$_1$	1	22,287		1	71,243	E
1	74,805	E	5	23,675	E	1	71,480	E
1	75,419		4	25,036	E	2	71,897	Rü 912$_1$, Btr
1	76,035	Btr 028$_1$	1	26,530	E	3	72,223	E [913$_1$
4	78,362	E	3	27,074	E Btr 100$_1$	2	72,520	E
1	81,595	f	2	28,295	E	2	73,080	E
1	82,657		1	29,266	E	2	73,335	E
1	84,800		1	29,648	f	2	73,670	Btr 670$_1$
4	85,087	E	1	30,352		3	74,208	E Btr 210$_4$
1	85,421	Btr 418$_2$	5	30,749	E	1	75,069	E
5	85,941	E	4	31,393	E Btr 385$_1$, Ky	5	75,634	E
1	86,980	Mo 979$_1$	1	31,759	E [409$_2$ Yb	2	76,102	
3	88,490	E	1	32,159	E	5	77,189	E
1	89,337		2	32,923	E	4	78,018	Rü 017$_1$
5	89,854	E Btr 859$_2$	9	35,737	E Ky 756$_1$ Y	3	78,915	Btr 915$_3$
1	90,685		1	36,118	Rü 118$_5$	3	79,609	E
2	93,290	E	1	37,849	E	3	79,901	Btr 910$_2$
3	94,947	E	3	38,195	E	6	80,535	E
1	95,588	breit	1	39,279	f Rü 287$_7$ Sa	1	80,940	
1	96,299		3	39,837	E	4	81,455	E
2	97,342	E Btr 350$_1$	1	40,703		3	81,783	Rü 789$_1$, Btr
5	97,705	E	1	41,115	E	4	82,364	breit [795$_4$
1	98,118		5	41,575	E	1	83,190	Jbl 182 C, Btr 191$_1$
1	99,650	E Ky 635$_2$ Yb,	1	42,009	Rü 007$_1$	4	83,650	Rü 659$_2$, Btr
1	99,934	E [Btr 646$_1$	3	42,359	Btr 370$_1$	5	83,967	E [648$_3$
1	3700,400	Ky 396$_3$ Yb	1	44,386	E	5	84,390	E
3	00,654	E	1	44,846	breit	5	84,925	E
1	01,730		1	45,225		1	85,218	E
1	01,929	Wo 945$_1$	1	49,239	f	3	85,505	E Btr 480$_3$, Rü
3	03,316	E	2	50,048	E	1	86,603	f [488$_2$
2	04,060	E	2	50,442	E			

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
5	3787,309	E Rü 324$_3$, Mo 306$_1$, Btr 328$_7$	1	3823,197		4	3881,498	Rü 504$_3$
			1	23,406	E	3	81,788	E
4	88,614	Rü 613$_1$	1	23,666	Btr 679$_1$	1	83,933	E f
4	89,095	E	3	23,940	E Rü 941$_2$	1	84,224	E
3	90,960	E Wo 967$_9$, Btr 971$_4$	2	26,574	E	1	84,866	E
5	91,641	E	5	28,987	E	1	86,103	
5	92,265	Btr 267$_2$	5	29,295	E	8	88,043	E
4	92,729	Rü 739$_1$	1	30,228		6	89,836	E
3	92,990	E	1	30,607	E	9	90,101	E
6	92,892		4	33,202	E	5	90,395	E
4	95,587	E sehr breit	3	35,515	E Btr 518$_1$	8	90,750	E
3	95,922	E Ky 917$_2$ Yb	1	35,934		10	91,109	E
6	96,269	E	6	38,047	E	5	91,684	E
1	96,594	E	4	39,140	E	8	92,218	E
2	97,053	Btr 061$_3$	5	39,646	E	1	92,908	
3	98,046	E	4	42,101	E Btr 121$_2$	1	93,158	
2	99,371	E	1	45,913	E	1	93,862	
4	3800,189	E Btr 177$_4$	1	46,459		8	94,800	E
1	00,445	Btr 452$_5$	3	47,137	E	1	95,542	E
2	00,752	E	1	47,425	Btr 417$_1$	1	96,068	
2	01,259	E	1	47,619	E	3	96,305	E
2	01,472	E	5	48,434	E	1	96,593	
3	01,744		5	48,684	E	5	97,816	E Btr 822$_1$
4	02,410	E Btr 421$_1$	3	50,357	E Btr 355$_2$	8	3900,394	E
1	02,900	Btr 926$_3$	8	51,882	E	7	02,028	E
5	03,223	E Rü 228$_4$	1	52,293	Btr 276$_1$	3	02,615	E Btr 602$_5$
4	03,609	E	1	52,863		2	93,677	E
1	04,256	E	4	55,040	Btr 042$_2$	1	04,541	f
6	04,881	breit Btr 902$_8$	2	56,053	Rü 062$_3$, Btr	1	04,887	f
2	01,694	E	1	59,573	Btr 577$_1$ | 041$_2$	1	05,346	E
3	06,291	E Btr 283$_3$	1	60,375	Btr 364$_1$	1	05,720	E 700$_{15}$ Si
2	06,552	E	3	61,061	E	10	06,062	E
3	07,344	E	2	61,348		3	06,279	E
1	08,073	Rü 071$_1$	6	62,648	E	2	07,645	E Sc?
2	08,907	E	1	63,094	Btr 106$_1$	7	08,006	E
2	09,196	E	10	63,517	E	1	09,420	E Btr 421$_1$
1	09,572		4	64,212	E	7	11,323	E
2	09,858	E	4	64,651	E	1	12,054	E Sc?
3	10,630	E	4	66,111	E Btr 124$_3$	6	12,386	E Btr 389$_1$
4	11,202	E	3	66,648	E	1	13,200	
3	11,475		3	66,937	E	6	13,847	E
2	11,911	E	1	67,142		5	15,295	E
3	12,162		2	69,201	E	5	16,106	E
1	12,677		3	70,263		5	17,809	E
3	13,445	breit Btr 451$_4$	3	72,380		1	18,200	E Ky 198$_2$ Gd
4	14,874	E	2	73,105	Btr 109$_3$	3	19,050	E
1	15,651	f Btr 654$_1$	4	73,669	Btr 653$_3$	6	20,056	E
2	16,759	Btr 749$_2$	4	74,306		8	21,111	E
2	17,172	f	5	75,493	E	3	24,646	E
1	17,518	E Btr 535$_1$	6	76,019	E	3	25,134	E Btr 136$_1$
2	18,365	E 340$_{10}$ Rh	6	77,619		2	25,345	Rü 353$_2$
2	19,401	Btr 398$_4$	5	79,407	E	3	25,795	E
2	19,857	E Btr 873$_1$	5	79,768	E	1	26,340	
2	20,105		5	80,191		1	26,759	E
3	20,939	E	4	80,547	E	8	27,257	E
2	22,434	E 430$_{10}$ Rh	5	80,900	E Rü 885$_3$	1	28,473	
1	22,613	E	4	81,202		6	29,404	E Btr 402$_6$

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	3929,667	E	1	3978,434	E	4	4020,219	E
1	30,092	E	1	79,201	E	1	20,707	E
3	33,013	E	7	79,638	E	5	21,031	E
2	34.240	E	1	80,457	E	8	21,471	E
5	34,966	E Ky 968$_6$ Gd	1	81,135	E	8	21,908	E
4	36,276	E	5	81,383	E	1	22,395	E
1	36,838	E	1	81,665		7	23,155	E
3	37,144	E Ky 160$_2$ Yb,	8	82,513	E	1	23,956	E
3	37,708	E [Btr 161$_1$	1	83,141	E Ky 161$_2$ Gd	5	24,942	E
6	39,022	E Btr 016$_1$	1	83,556	E	1	26,255	
3	39,667	E	1	83,727	E	3	26,804	E
1	39,962		1	85,647	f	1	27,538	f
1	40,445	f	8	86,397	E	1	28,356	f
8	41,662	E	1	86,818	Rü 815$_4$	3	28,918	E
2	42,277	E	1	87,393	E	1	29,387	E
2	42,765	E Ky 772$_2$ Gd	1	87,980	E Ky 981$_3$ Gd	1	30,066	E
2	44,558		2	88,972	E	5	30,646	E Btr 655$_1$
2	46,942	E	10	90,271	E	2	31,671	E
3	47,757	E Btr 779$_9$ Pr	8	91,911	E	5	31,952	E
4	48,482	E	3	92,368	E breit	1	32,622	
1	49,557		4	92,728	E	4	33,649	E Ky 632$_3$ Gd
1	50,542	E	2	93,125	E	2	34,030	E
2	50,875	E	1	93,670	E	2	34,283	E
8	51,293	E	1	94,175	E	1	35,518	
5	52,332	E	8	94,837	E	2	36,148	E
4	53,007	E	5	95,391	E	2	36,657	E
5	53,660	E Btr 669$_9$	1	96,408	f	1	37,520	E
2	54,545	E Btr 568$_1$	1	97,239		2	37,790	E
1	54,847		6	98,079	E	4	38,272	E
3	55,244	E Ky 237$_3$ Y	3	98,315	E	1	39,668	E
1	55,708	E	4	98,836	E	1	40,537	E
4	56,109	E	1	99,529	E	6	40,934	E Btr 920$_3$
5	57,610	E	1	4000,142		5	41,207	E Mo 204$_2$
7	58,153	E	5	00,684	E	3	42,604	E
1	59,204	E	1	01,421	E Ky 402$_4$ Gd	4	43,192	E
1	60,405	E	2	02,493	E	4	43,741	E
7	62,349	E	1	03,328	E	3	44,494	E
8	63,261	E Btr 287$_3$	5	04,179	E	1	46,518	f
5	64,057	E	4	04,441	E	1	46,820	
2	64,314	E	1	04,995	E	1	47,088	
1	65,027	f	1	06,003	f	1	47,733	E
3	67,219	E	1	06,939	f	1	48,151	f
3	67,886	E	5	07,618	E	1	48.490	f
5	69,025	E	1	08,388	E	4	48,953	E
3	69,813	E	3	08,908	E	2	49,612	E
1	71,835	E Btr 836$_3$	1	09,522	Rü 542$_1$	1	49,994	
1	72,240		4	10,632	E	6	51,279	E
1	72,544	E	5	11,248	E	1	53,394	E f
1	72,855	f	10	12,440	E	1	53,652	Btr 650$_1$
7	73,430	E	5	12,868	E	1	53,945	E f
7	73,804	E	4	13,392	E Btr 393$_1$	2	54,551	E
1	74,703	f	1	15,352	f Ky 353$_1$ Gd	3	55,008	E Pr? Btr
4	75,349	E	2	15,716	E[illegible]	1	55,775	E [018.
4	76,299	E	1	17,458		5	56,989	E
7	76,999	E Btr 979$_2$	1	18,255	f	1	57,624	
1	77,456	E	5	18,991	E	1	58,118	
1	78,152	E	4	19,964	E Rü 982$_2$	1	59,499	E

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
5	4060,096	E	2	4101,634	E	4	4151,847	E
1	60,394		1	01,857	E	1	52,479	f Btr 467_1
3	60,692	E	3	02,733	E	1	53,918	E
10	61,217	E Rü 214_2, Btr	3	04,414	E	1	55,906	E
1	61,815	E [235_4	4	04,708	E	10	56,341	E
1	62,359	E Btr 366_2	1	05,762	E	1	57,731	E
1	63,023		1	06,141	E	1	58,236	Rü 216_1, Btr
1	64,805		6	06,767	E Rü 771_2	2	59,739	E [240_1
1	65,900		2	07,631	E Btr 641_1	5	60,735	E
1	66,697	E	5	08,138	E	1	61,495	E breit, f
1	67,046		10	09,273	E	1	63,461	E f Wo 461_4
1	67,857	E	10	09,642	E	1	64,579	E
2	69,035	E	8	10,642	E	1	64,995	E
6	69,422	E	1	11,561	E	3	65,210	E
1	70,473		1	11,948	E 980_{30} V	1	66,722	E
1	71,585	E	1	12,714	E	3	68,161	E
1	73,728		1	13,263		2	68,918	E
3	74,575	E	7	14,012	E Btr 024_6	1	69,672	f
10	75,357	E	1	14,718		3	70,630	E
1	75,736		1	15,326	E	3	70,916	E
1	77,324	E	2	16,501	E	1	71,184	
4	77,788	E	6	16,940	E	1	71,892	Wo 878_2
1	78,459	E	1	19,470	E Btr 486_2	3	73,529	E
1	79,520	f	3	20,825	E	1	74,281	E f Ky 287_4 Y
5	80,393	E	1	21,640	f	1	74,623	E
1	80,689		3	22,110	E	9	75,765	E
1	81,767		3	23,140	E	1	76,626	f
4	82,717		6	24,053	E	10	77,493	E
1	83,421	E f	2	25,204	E Btr 211_1	1	77,813	f
1	83,708	E	1	25,669	E	10	78,713	E
1	84,085	E	2	26,687	breit	1	79,127	
1	84,440	E	1	28,288	E	6	79,742	E [040_1
1	85,311	E f	2	28,855	E	1	81,031	E Rü 021_1, Mo
5	86,006	E	1	29,233	E	1	82,450	E Btr 457_1
1	86,948	E	1	29,489		2	82,677	E
2	87,644	E	1	30,027	E Rü 013_1	1	83,322	E
2	88,740	E	1	30,538		1	83,840	E
2	89,294	E	1	30,884	E	1	84,283	E f
3	89,851	E Ky 837_4 Yb	4	32,717	E	5	85,147	E
1	90,433	E	7	33,533	E	1	85,906	E
2	91,171	E	5	34,875	E	2	86,196	E
1	92,125	f	10	35,482	E	2	88,410	E
1	92,826	E V	2	35,978	E	1	88,988	E
1	93,270	E	1	36,399	E	1	89,660	f Btr 674_{10}
1	93,757	f	5	36,913	E	1	90,295	E f
4	94,796	E	1	38,159		1	90,604	E
4	95,600	E	1	38,883		1	90,953	f
1	95,920	E	1	39,200		2	91,546	
6	96,314	E	1	42,503	E	1	92,099	f Rü 078_1
3	97,887	E	5	44,716	E	1	92,635	E Btr 618_1
1	97,312	f Mo 325_3	1	45,034		1	94,017	E Btr 032_1
7	98,363	E	5	46,308	E	1	94,537	E
1	98,661		1	46,781		1	94,813	E
3	99,107	E Rü 116_2	1	47,330	f	6	95,104	E
1	99,584	f	1	47,819		1	95,795	
4	4100,418	E	1	49,131	E f	1	96,665	f
1	00,934	E Pr?	1	50,943	E	1	97,228	f

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	4197,881	f	4	4247,056	E Sc?	1	4299,150	E 180_{30} Ca
1	98,894	E	10	47,538	E	4	99,863	E
1	4200,189	E	1	47,856		1	4301,046	E
1	03,626	E Btr 644_1	1	48,301	E	2	01,393	E
4	05,430	E	1	49,478	E	1	02,012	
5	05,766	E	1	50,503	E	2	02,695	E Ca, Rü 692_2
1	07,054	E f	8	52,615	E	1	03,199	[Wo 689_1
1	08,553	E	2	53,012	E	10	03,765	E Btr 751_4
1	09,271	E	2	54,033	E	1	04,086	
1	09,965	E	1	54,451	E Cr?	5	04,628	E
1	11,097	E f	1	55,563	f	2	05,638	E
6	11,446	E	1	56,010	E	1	06,445	E
3	12,917	E	3	56,364	E	3	06,935	E
3	13,325	E	2	56,614	E	2	09,734	E
2	14,400	E	3	56,985	E	4	10,687	E
3	14,770	E	1	57,407	E	2	11,414	E
1	15,499	f	4	57,940	E	1	12,211	
1	16,097		2	59,776	E	2	13,520	E
1	17,218	E	5	62,004	E	10	14,656	E
2	17,451	E	3	62,397	E	1	16,242	E Btr 250_1
1	18,712	E	4	63,593	E	1	16,666	E
1	19,503		4	64,067	E	1	17,394	E
1	19,701	E	1	66,000	E	1	17,891	E
5	20,420	E	4	66,879	E	1	18,820	E 800_{50} Ca
3	21,285	E	1	67,497	E	1	19,133	E
1	21,869	E f	1	68,006		1	19,478	E
1	22,184	E	1	68,375	E Mo 380_2	1	20,117	E
3	23,369	E	1	68,909	f	1	21,937	
3	25,007	E	5	70,736	E	1	22,235	E
1	25,719	E	4	72,931	E	1	22,719	f
1	27,159	E	1	73,846	E	1	23,582	
6	27,891	E	4	75,236	E	1	24,066	E Btr 054_1
3	28,158	E	2	75,889	E Btr 895_2	1	25,001	
3	28,357	E	1	76,393	f	1	25,377	E 360_8 Ti
1	28,690	E	3	77,419	E	10	25,951	E
1	28,982	E	1	78,177		1	27,045	E
4	29,674	E	1	78,877	E	8	28,125	E
1	31,314	E	1	80,264	Btr 256_9	1	28,409	
8	32,550	E	1	81,041		1	28,866	
1	33,301	E Btr 290_4	1	81,431		1	29,228	
6	34,368	E	10	82,664	E	1	29,795	f
5	35,400	E	1	83,109		1	30,587	E f Btr 578_1
3	36,114	E 110 Fe	1	84,088		1	31,247	E
1	36,799	Btr 800_2	8	84,653	E	1	32,729	E
1	37,436	E	1	84,962	E	1	33,511	f
1	37,904	E	1	87,520	E	1	34,726	E
1	38,468		1	89,509	E Ca, Rü	8	38,891	E
1	39,303	f	1	90,487	[520_1	1	40,122	f Rü 108_1
7	40,015	E	4	91,103	E	1	41,492	[Wo 105_1
1	40,362	E	1	93,018	E f	5	42,266	E
5	41,362	E	1	93,338	E	1	43,653	E
1	42,670	f	1	94,829	E f	1	43,923	E
3	43,276	E	1	95,375	E	1	44,545	E
1	44,467	E	1	96,492	E	1	45,082	
2	44,714	E	2	97,506	E	1	45,740	
2	45,134	E	5	97,965	E	1	46,280	
1	45,845	E	1	98,649	E	1	47,047	E Btr 048_1

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	4347,375	E	8	4401,015	E	4	4471,581	E
2	48,707	E	1	02,656	E Mo 644$_4$	1	74,456	E f
3	49,260	E	1	03,262	Rü 271$_4$	1	74,851	E
1	49,817	E	1	06,029	E	3	75,722	E
3	50,386	E	5	07,256	E	3	77,624	E Ky 628$_4$ Y
10	51,438	E	1	09,703	E	3	78,034	E
1	52,626	E	2	10,404	E	1	78,705	E
1	53,406	E	8	11,241	E	1	79,483	f
1	53,772		5	12,441	E	3	81,139	E
1	54,466	E	1	13,502	E	1	82,034	E
2	55,569	E	3	14,614	E	1	84,371	E
5	56,218	E	1	16,148	E	1	85,084	E
1	57,121	E	1	16,703	E	3	86,116	E
1	57,385	E	4	17,066	E	1	86,712	
10	58,372	E	1	18,238	E	1	87,782	E
4	58,898	E Ky 895$_6$ Y	2	20,690	E Rü 710$_7$	1	90,931	E
4	59,439	E	1	23,434		1	91,801	E
3	61,028	E Wo 024$_1$	1	24,503	Rü 523$_{10}$	1	92,629	E
3	61,618	E	1	25,612	f E 600$_{100}$ Ca	4	93,586	E
2	62,065	E	1	26,263	E	2	97,457	E
1	63,642	E	3	26,998	E	3	98,093	E
4	64,350	E	1	28,349	E	1	99,403	E
1	65,114	E	1	29,148	E	1	4501,092	E
1	65,407	E	1	31,924		1	01,696	E
7	66,562	E	2	32,469	E Btr 482$_2$	6	01,996	E Btr 983$_1$
1	67,341	E	1	34,488	Rü 500$_{10}$	1	05,931	E
6	68,848	E	1	35,197	E 170$_{100}$ Ca	4	06,763	E
1	69,643	Mo 657$_1$	1	35,837	f	1	08,182	E
1	70,272	E	1	36,835	f	1	10,005	
1	70,463	E	4	39,194	E	1	11,449	E f
1	71,252	E	1	40,127	E	4	13,511	E
2	72,421	E	1	41,555	f	5	16,522	E
1	72,926	E	1	43,539	E	1	16,813	E
1	73,816	E	1	44,449	E Rü 441$_5$	1	18,520	f
9	75,180	E	1	45,144		1	20,437	f
2	76,638	E	10	46,578	E	1	21,403	f
2	77,275	E	1	48,157	E	2	23,005	E
1	77,581	E	1	50,279	f	2	23,746	E
1	79,364	E	10	51,756	E	1	26,567	E
1	80,494	E Btr 485$_2$	6	52,180	E	1	27,419	E Ky 430$_5$ Y
2	81,499	E	1	53,800	E f	2	30,107	E
1	82,085	E f	1	54,943		2	30,500	E
5	82,930	E	1	55,782	E	1	31,820	f
1	84,676	E	1	56,030	E	1	32,493	E f
8	85,866	E	1	56,278	E Rü 273$_1$	1	39,428	f
1	87,460	E	5	56,590	E	5	41,446	E Btr 431$_1$
1	90,166	E	1	57,318	E	1	42,219	E Rü 220$_1$, Ky
5	90,860	E	1	59,543	E	5	42,775	E [222$_2$ Y
4	91,293	E	1	60,302	E	1	43,798	f
1	92,269	E	5	62,598	E	1	44,416	E
1	93,500	E	10	63,176	E	1	45,497	E
2	94,370	E	4	65,243	E	1	47,205	f
2	95,674	E	4	65,768	E	1	48,416	E
2	96,080	E	1	67,478	f	1	49,180	E
1	97,830	E	3	68,009	E	1	52,378	E f
3	98,211	E Ky 201$_5$ Y	5	69,439	E	1	54,213	E 210$_{500}$, Ba Wo 212$_1$, Btr 226$_1$
1	99,733	E	3	71,141	E			

I	λ	Bemerkungen
2	4555,310	E
4	56,313	E
3	56,905	E
1	57,560	E
2	59,836	E
1	60,596	E Rü 595$_2$
2	61,350	E Rü 358$_1$
1	62,016	E
6	63,401	E
3	67,788	E
1	70,020	E
1	76,678	E
4	79,073	E
5	79,491	E
1	84,215	E
2	86,788	E
1	87,134	E
1	91,073	f
3	94,621	E
1	94,936	E
4	97,190	E
1	4600,673	E f
1	02,190	f E 200$_{100}$ Li, Wo 213$_3$,
2	03,973	E [Btr 209$_1$
1	07,543	E
1	09,431	E f
1	10,022	E
1	12,641	E
1	16,267	E f
1	16,909	E f
4	22,114	E
1	24,399	E
1	26,660	E
1	28,153	E
1	30,067	E
1	31,453	E
1	32,851	E
5	34,399	E
1	36,712	E f
1	37,386	E
2	38,874	E
1	39,535	E
3	41,264	E
1	42,474	E f
4	45,938	E
2	46,566	E
1	47,916	
2	49,834	E
1	50,398	
1	51,170	f
1	52,576	f
1	64,599	
1	69,323	Mo 309$_1$
3	70,735	
1	71,260	
1	74,369	f

I	λ	Bemerkungen
1	4675,713	f
3	80,909	
1	81,409	f
2	83,615	
1	84,193	
1	90,521	
1	96,612	
2	4703,735	
5	06,720	
1	07,107	
3	09,885	
2	15,761	
1	17,256	Rü 251$_1$
1	19,207	Wo 212$_1$
3	24,532	
1	31,944	
1	36,381	f
1	42,557	
1	45,106	f
1	49,297	
1	49,731	
1	49,932	
1	56,033	
1	58,674	f
1	59,276	
1	59,498	f
1	60,633	
1	63,788	
2	64,036	
1	67,837	
1	69,487	
1	70,363	
1	71,238	f
1	71,893	Rü 874$_1$
1	72,424	
1	74,090	Btr 112$_1$
3	77,885	
1	78,563	
1	79,150	Ky 157$_1$ Yb
2	79,627	
1	80,702	
3	83,985	
2	86,274	
1	87,597	
4	89,597	
1	97,025	f
3	97,325	
1	98,189	
3	99,585	
1	4803,913	f
1	05,265	
1	06,783	
5	11,517	
1	17,347	Wo 333$_2$
1	19,133	
1	19,806	
4	20,513	

I	λ	Bemerkungen
1	4821,495	
4	25,652	
1	27,897	
1	28,730	
1	31,247	f
3	32,437	
2	36,146	
1	36,780	
1	53,549	
1	54,890	
1	55,474	
5	59,205	Btr 203$_1$
1	64,981	
1	66,904	
1	68,005	
1	69,452	f
1	76,006	
1	79,953	
1	83,050	
2	83,990	
1	85,177	
3	89,280	
1	93,393	
2	97,103	
1	99,486	
1	4901,714	
1	02,015	Wo 037$_3$,
1	02,199	[Btr 027$_1$
1	07,445	f
1	10,215	
1	13,584	
2	14,537	
1	17,518	f
1	22,610	f Rü 618$_1$
2	24,681	
1	30,894	
1	44,043	
1	44,973	
1	47,164	
1	52,628	f
1	54,928	
2	59,268	
1	61,534	
1	63,467	
1	71,061	
1	75,637	
1	81,401	
1	87,321	
1	89,626	
3	90,097	
1	98,709	
1	5000,611	
1	11,839	
1	14,735	
1	15,640	f
1	28,000	
1	29,625	

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	5033,683		1	5270,830		3	5442,487	
1	34,965	f	1	72,189		1	44,049	
1	40,368	f	6	73,570		1	47,757	
1	51,269	f	4	77,011		3	49,455	
1	57,082		1	80,525	f	4	51,325	
1	60,225	f	1	86,835		1	52,313	
1	63,902		1	87,285		1	54,086	f
1	67,009		1	88,698		1	56,767	
1	72,055		1	91,829		1	57,868	
3	76,756		7	93,316		1	58,416	f
1	77,353		1	98,964	f	1	58,807	
1	90,008		1	5303,351		1	61,632	
4	92,976		1	06,625		1	70,022	
1	96,708		1	08,585		2	73,299	
1	5102,574		4	11,612		3	74,953	
1	03,346		1	14,729		1	75,671	
1	05,422		1	16,760		1	78,820	f
1	06,811		1	19,306		1	79,130	
1	19,815		7	19,995		1	84,200	f
1	21,548	f	1	20,945	f	1	85,298	
6	23,950		1	22,960	f	6	85,915	
5	30,781		1	24,758	f	1	87,255	
3	32,515		1	26,330		1	91,618	f Ky 634_2 Y
1	37,036		1	34,488		1	92,505	
1	43,523		2	36,714		3	94,225	
1	45,276	f	1	45,884		1	96,625	
1	49,737		1	49,758	Mo 764_1	1	99,079	
1	53,287		1	50,565	f	1	5503,916	f
1	53,630	f	4	57,151		1	05,215	f
1	56,249		1	61,361		1	07,422	f
1	61,882		5	61,661		1	07,875	
3	65,300		1	63,013	f	2	08,610	
1	68,085		1	66,271	f	1	09,332	
1	72,874		3	72,115		1	10,365	
1	74,095	f Btr 085_6	1	77,179		1	12,885	f
1	76,968	f	1	77,980		1	15,898	f
2	79,943		1	80,246	f	1	16,508	
1	81,332		1	85,645	f	1	18,640	
1	82,776		3	86,092		1	18,918	
1	88,097	f	1	88,464		1	20,977	
5	92,785		1	94,915	f	1	22,393	
1	98,242	f	1	96,920	f	1	22,687	
3	5200,282		1	99,321		1	24,147	f
3	12,518		1	5400,395		1	25,946	
1	13,397		1	06,394		1	28,545	
1	15,812		1	10,015		1	29,274	
1	20,274	f Btr 273_6	2	16,597		1	30,706	
1	21,725		1	17,742	f	1	32,311	
1	25,203		3	21,780	Rü 765_3	1	32,987	
1	25,707		1	31,023		1	33,628	
1	28,581		4	31,745		4	34,053	
4	34,336	Rü 328_2	1	32,584		1	37,502	f
3	39,937		1	33,215		1	37,984	
6	49,728		1	36,833		1	39,038	
1	50,944		1	39,001		1	39,428	
4	55,647		1	40,048	f	1	40,993	f
1	57,539	f	2	41,473		1	42,023	f

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	5542,582		1	5614,508		1	5695,444	
3	46,086		1	17,930		1	99,134	
1	47,222		1	19,224		3	5702,452	
4	48,661		7	20,800		1	06,419	
1	48,909		1	23,818		1	07,276	
1	50,305		1	25,587		1	07,587	
1	53,078		2	25,940		4	08,481	
1	55,983		1	27,440		1	13,203	f
1	57,616		1	31,713		3	18,320	
1	59,232		1	35,978	Ky 966_1 Y	1	19,291	Btr 290_2
2	61,376		1	39,755		1	24,056	f
1	75,711	f	1	41,690		2	27,020	
1	76,906		1	43,496		2	29,485	
3	78,858		1	44,360		1	34,424	
1	81,796		1	48,218	f	1	34,743	
1	82,187	f Wo 168_1	1	51,480		2	40,149	
1	84,973	Btr 973_1	1	52,205	Ky 213_3 Yb	2	41,048	
1	87,418		1	53,780		1	41,484	
1	87,810		1	55,372	Btr 371_1	1	42,277	
1	88,175		1	59,991		1	42,976	
2	88,965		1	61,627		1	45,380	
1	89,140		1	63,161	Ky 148_6	1	44,330	
1	90,355		1	67,750		1	44,953	
1	92,912		6	69,075		1	48,337	
7	94,640	Btr 651_1	1	69,508		1	49,342	
1	5600,487		1	69,969		1	53,704	
1	01.661		3	76,189		1	60,181	
1	02,120		1	76,544		2	61,878	
1	03,868		1	78,023		1	62,554	f
1	05,172		7	88,743		1	70,049	
1	05,856		1	89,721		1	75,318	
1	11,391	f	1	90,456		3	5804,169	

Tabelle der Praseodymlinien.

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	3012,113	E 110_{15} Ni	1	3085,021		1	3110,689	E
2	13,568	E	1	85,123		2	11,450	E
1	29,377		1	85,982		1	13,196	
1	46,918		1	91,453	E	1	14,240	E
1	50,942	E 920_{20} Ni	1	94,260		1	19,137	E
1	53,366	E	1	97,904	E	2	21,700	E
1	62,167	E	1	98,619	E	1	23,116	E
1	63,767	E	1	3101,384	E breit	1	23,496	
1	68,776		1	02,422	Rü 405_1	1	23,899	
1	69,354	E Mo 342_4	1	03,223		1	29,319	
1	74,684		1	04,839		1	30.433	
1	79,064		2	05,507	E	1	31,333	
3	82,240	E 300_{600} Al	1	08,911		1	35,456	E
1	84,576	f	1	09,879	E	1	36,910	

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	3137,153	E	1	3241,920		1	3133,573	E
1	40,804	E	1	43,180	E 200_8 Ni	1	34,066	E
1	41,319	E	3	45,579	E	1	39,021	
1	44,096		1	49,383	E	1	39,610	
1	44,683	Btr 666_1	1	49,870	E Rü 856_2	1	41,600	E
1	46,569	E	1	53,322		1	42,425	Ky 421_1 Gd
1	49,660	E	1	57,700	E	1	44,058	E
1	49,896		1	58,407	E	1	46,547	
1	50,582		1	59,066	E	1	49,499	
1	51,002		1	60,197	f	4	50,394	
1	51,627	E	1	61,149		1	51,381	
1	53,326	E	1	61,856	Btr 849_1	1	52,719	
2	53,926	E	1	63,374		1	53,622	E
2	58,748	E	1	67,588		4	55,805	E Btr 791_6
3	63,829	E	1	67,854		1	57,487	Ky 501_1 Gd
1	64,929	E	1	68,369	E	1	58,624	E Btr 613_3
1	65,070	E	1	68,856		1	59,394	E
3	68,341	E	1	71,359	Rü 348_1	1	60,277	E
1	69,460	E	1	71,901		1	60,605	
1	71,364		1	73,033	E	1	61,035	E
3	72,400	E	1	73,357	f	1	61,763	Mo 769_4
1	74,148	E	1	74,697	E	1	62,303	
1	76,878		2	76,800	E	1	63,258	
1	79,255	E	1	78,969	E	1	64,068	E
2	82,562		1	81,127		2	65,016	E Ky 007_1 Gd
1	83,527		1	82,429	E	1	66,058	E
1	84,100	Wo 087_1	1	83,256	E	1	66,943	Btr 965_8 Ky
1	85,464		1	84,186		1	69,022	[959_1 Gd
2	91,527	E	2	85,987	E	1	70,375	E
1	91,817		2	88,782	E breit	3	72,643	E
1	95,272		1	91,513		3	76,793	E
3	96,153	E	1	91,828		1	77,156	
2	99,167	E	1	94,965		2	77,574	E
1	3201,762		3	95,672	E	2	79,896	E
1	04,934	E	3	96,521	E	2	82,793	E
1	05,140	E	1	98,607	breit Ky 617_2	2	83,501	E
1	06,714		1	3300,017	E breit [Gd	2	83,868	E
3	07,993	E Mo 970_2	1	02,020	E Mo 023_1	1	86,930	
1	11,383	E	1	02,793	E	1	88,158	E Btr 165_8
1	12,436	E	2	03,285	E breit	1	88,871	
1	13,707	E	1	08,471	E	1	91,031	E Ky 006_3 Gd
1	17,202		1	09,132		1	92,193	
1	19,308	E	1	09,249	E	1	94,271	E
2	19,664	E	1	11,385		4	94,752	E
1	20,505		1	12,449	E	1	3401,006	E
1	24,548	E	1	13,058	E	1	03,153	
1	25,103	E	1	13,560		2	03,711	E
1	26,420	Ky 428_3 Gd	4	14,506	E	1	05,491	
1	30,345		1	15,094	E Ky 075_2 Er	1	08,581	
1	31,581		1	16,129	Btr 142_5	1	10,111	E
1	34,342		1	20,091	E	1	13,836	f
1	35,560	E Ky 582_2 Yb	1	22,391		3	14,918	E
1	37,626		1	24,249	E	3	15,853	E
1	38,235		2	24,684	E	3	18,598	E
3	38,995	E	1	25,801	E	1	19,378	E
1	40,147	E Ky 129_1 Gd	1	27,186		1	21,242	E
1	40,992		2	31,766	E	1	23,843	

I	λ	Bemerkungen
2	3427,707	E
2	30,422	E
2	30,650	E
1	31,766	E
3	33,678	E Cr?
1	34,905	E
1	36,775	E
1	40,267	E
1	42,891	E
3	46,405	E 400_{80} Ni
1	47,852	E
2	48,342	E
3	49,963	E
1	51,595	E
1	53,048	Mo 041_1, E
1	54,630	E [020_{10} Ni
2	56,128	E
1	58,385	
3	58,627	E 600_{20} Ni
1	60,763	E
1	61,196	E
3	61,800	E 800_{20} Ni
1	63,233	
1	65,886	E
1	66,241	
1	66,891	E
1	67,177	E
1	68,002	E Rü 008_1 'Ky
1	68,205	E [028_3 Y
1	68,800	E
1	69,181	
1	69,450	E Ky 448_8 Gd
1	70,055	
1	71,173	
1	72,691	E 710_{10} Ni Mo 680_1, Ky 694_2
3	73,992	E [Y
1	74,613	E
1	78,172	
1	79,423	E
1	79,669	E
1	81,164	E
1	82,405	E
1	83,664	E
1	83,923	E
1	84,457	E
1	84,927	E
3	86,620	E
3	87,722	E
3	89,162	E
1	91,658	E
1	92,082	E
2	93,105	E 110_{30} Ni
1	94,417	f
3	99,221	E breit
3	99,680	E
1	3501,626	

I	λ	Bemerkungen
3	3503,218	E
3	08,341	E
1	10,509	E 520_{15} Ni
1	11,599	
1	19,268	E
1	19,968	Mo 971_1
2	24,697	Rü 692_3 E 680_{50} Ni
1	30,265	breit
1	31,062	breit
2	33,905	E
2	34,695	E Wo 713_2, Mo 704_2, Btr 695,
2	35,022	[Rü 710
1	37,626	E Wo 626_2, Mo 649_2 Btr 605_2
1	38,961	Btr 969_1
2	40,061	
1	40,489	
1	42,589	Rü 596_1
2	44,233	breit Btr 227_2
3	45,083	E Wo 095_2, Btr 088_4 Rü 097_1
1	45,932	Ky 938_6 Gd
1	46,355	E [Rü 950_2
1	48,619	Btr 618_1
2	49,080	
1	50,347	E Rü 356_1 Btr
1	50,657	E [352_1
1	51,193	
3	52,863	E Ky 843_4 Y
2	53,709	Wo 732_3 Btr
1	54,475	Mo 494_1 [708_3
1	57,306	Mo 312_2 Btr
1	57,845	E [301_1
2	60,715	Wo 726
2	61,472	breit
1	62,136	
1	62,710	E
2	63,926	E Wo 943_3, Rü 946_1, Btr 942_2
1	66,240	Wo 254_3
1	66,906	f Rü 246_1, Btr 245_2
1	68,410	Rü 409_8, Btr
1	68,815	[428_1
1	69,169	
1	71,230	Rü 216_1, Btr 226_1, E 290_{10}
1	72,588	[Pd
1	75,102	E Btr 113_1
1	75,698	Btr 696_1
1	76,862	
3	77,612	E
2	79,241	Mo 233_1
1	80,080	Btr 073_1
2	84,396	E Rü 398_2

I	λ	Bemerkungen
1	3588,014	
1	93,646	Mo 644_1, E
1	96,347	E [640_{30} Cr
1	97,877	E 860_{10} Ni
1	99,053	E
1	99,651	E
2	3600,903	E Ky 884_7 Y
1	01,155	E f [Rü 885_2 Y
3	05,207	E
1	06,097	E
1	07,390	
1	07,966	f
1	08,628	E
1	11,316	E
3	12,100	E
1	12,887	E
3	13,846	E
2	15,325	E
1	16,172	f
1	16,824	E
1	18,219	E
1	19,540	·
1	21,226	E breit
1	22,529	E
1	25,353	
1	25,873	
1	27,938	E f
1	29,862	E
5	31,134	E
1	34,595	E
3	35,450	E
1	36,667	
1	37,812	E
1	38,746	E
1	39,952	E
2	41,759	E
2	43,479	E
1	44,708	E
5	45,818	E
5	46,455	E
1	47,683	
3	48,456	E
1	51,189	E
1	52,531	E
1	53,263	Btr 290_8
1	54,499	E
1	55,259	E
1	56,449	E
1	56,890	
2	57,567	E
2	57,778	E
2	58,383	E
2	59,173	E
1	60,227	E
3	60,518	E
1	61,561	E
4	61,786	E

I	λ	Bemerkungen
1	3662,489	E Mo 489$_2$
1	64,797	E Rü 784$_2$
2	67,297	E
3	67,833	E Mo 840$_1$
5	68,980	E Btr 969$_1$
1	70,387	E
2	72,076	E
1	73,654	Btr 677$_6$
1	74,278	E Btr 272$_1$
1	75,053	E
1	76,028	E Btr 035$_1$
1	77,585	
1	82,002	E
1	83,969	
2	85,418	E Btr 421$_1$
1	86,643	E
5	87,193	E
5	87,345	E
1	88,376	
1	89,559	E
2	89,859	E Mo 879$_2$, Btr
1	90,128	E [854$_5$
1	90,600	
1	91,648	
1	92,402	Rü 382$_3$, E
1	92,766	[400$_{10}$ V
1	93,492	
1	93,641	E
1	94,823	E
1	96,814	E
1	97,350	Btr 342$_2$
3	98,205	E
1	98,462	
1	99,646	E Btr 650$_1$ Ky
1	3700,056	[635$_2$ Yb
1	00,720	Rü 747$_2$
1	01,612	
1	01,957	E Wo 945$_1$
1	02,988	
4	06,909	E Rü 915$_3$
1	07,347	
1	10,490	E
3	11,221	E
1	12,494	E
1	13,416	E
3	14,186	E
2	16,418	E breit
1	17,032	
1	17,970	E
1	19,550	E
1	20,366	
1	20,949	
1	21,649	E
1	22,199	
1	23,705	E [Wo 921$_1$,(?)
1	24,915	Mo 939$_1$, Ky 930$_3$

I	λ	Bemerkungen
1	3726,469	E
1	29,226	E
1	29,552	E
2	30,740	E
1	31,057	
1	31,385	Btr 393$_4$
1	31,649	E
2	33,153	E
4	34,552	E
1	35,451	
3	35,907	
1	36,172	
4	36,637	E
1	37,786	
4	39,344	E
1	39,713	E
1	39,892	Rü 888$_1$
1	40,462	
1	40,825	
2	41,153	E
1	41,972	
1	42,370	Btr 369$_3$
3	44,139	E
1	44,818	
1	46,182	
1	47,420	E
1	47,625	E
2	48,210	E
1	48,664	E
1	49,002	E
1	49,971	
1	50,287	E
2	50,630	E
3	51,146	E
1	51,851	
2	52,395	Rü 375$_1$
1	53,746	
1	54,418	Rü 419$_1$, Btr
1	55,117	E [419$_1$
1	55,261	E
2	56,446	
1	56,765	Ky 779$_1$
1	56,940	E Btr 956$_2$
1	57,444	Btr 441$_1$
1	58,669	
2	59,755	E
2	60,212	E Rü 213$_1$
2	60,489	Btr 462$_2$
2	61,124	Btr 114$_1$
2	61,745	E
1	62,016	E
6	62,480	E Btr 480$_1$
1	62,935	Btr 945$_1$
1	63,181	E
1	63,412	
1	63,705	E
1	64,473	

I	λ	Bemerkungen
4	3764,945	E
1	65,427	
1	66,151	E
2	66,605	E
1	67,650	
3	69,075	E
2	69,847	E
1	70,123	
1	70,366	
2	70,631	E
1	71,530	Rü 516$_2$
1	71,913	Rü 912$_1$, Btr
3	72,281	Rü 286$_1$ [897$_2$
1	72,664	E
3	72,989	E
1	73,670	Btr 670$_2$
4	74,210	E Btr 208$_3$
1	74,725	E
1	75,388	
5	76,178	E Rü 165$_1$
2	77,237	Rü 234$_1$
1	77,550	
2	77,785	E
2	78,040	
3	78,915	Btr 915$_3$
1	79,400	
2	79,910	Btr 901$_3$
1	80,402	E
1	80,626	Rü 614$_1$
1	81,559	
4	81,795	Rü 789$_1$, Btr
1	82,063	E [783$_3$
1	82,325	
1	82,478	E
1	82,758	
1	83,191	Btr 190$_1$
3	83,648	Rü 659$_2$, Btr
3	84,002	E [640$_4$
1	84,570	
1	85,181	
3	85,480	Rü 488$_2$, Btr
3	85,638	E [505$_3$
1	86,407	
2	87,038	E
7	87,328	Mo 306$_1$, Rü 324$_3$
1	87,618	Ky 330$_2$, Btr
1	88,237	E [309$_5$
2	88,649	
2	90,648	Rü 629$_1$
1	91,587	
2	92,276	Btr 265$_2$
3	92,674	E
3	93,046	E
1	93,558	E
5	94,520	E
3	97,061	Btr 053$_2$

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	3797,344		1	3837,002		1	3888,188	E
1	99,316		1	37,286		1	88,420	E
5	99,778	[189_4	1	37,545		6	89,470	E
4	3800,177	Rü 185_2, Btr	1	39,608		1	90,081	E Btr 101_9
5	00,452	E Btr 445_2	1	40,254		2	91,833	E
1	00,704		6	41,137	E	1	92,647	E Ky 640_2
1	02,421	E Btr 410_4	1	41,607		1	94,245	E 250_{15} Co
1	02,698		2	42,121	Btr 107_4	3	95,137	
3	02,926	Btr 900_1	3	42,486	E	1	97,150	E Rü 120_7
1	03,733		1	42,798		1	97,392	E Rü 393_1
1	04,127		1	43,890		1	97,822	E Btr 816_5
1	04,283		1	44,158		3	98,974	E
8	04,902	Btr 881_6	2	44,692	E	1	99,634	
1	05,284		3	45,164	E	1	3901,396	
2	05,647	E	1	45,934		1	01,820	E
1	05,957		1	46.436		5	02,602	E Btr 615_8
3	06,283	E Btr 291_8	3	47,112	E	2	04,045	E
3	06,960		2	47,417	Btr 425_1	1	04,933	E
1	10,097	E	1	49,019		1	05,642	f
2	10,708		2	49,487		2	06,215	E
1	11,173	Btr 202_4	1	49,893		1	07,421	E
4	11,989	E	2	50,355	Btr 357_8	10	08,176	E
4	13,451	Btr 445_3	4	50,966	E	10	08,566	E
1	14,054	E	7	51,743	E	2	09,755	E
4	15,010		1	52,276	Btr 293_1	1	11,426	E
1	15,654	Btr 651_1	9	52,945	E	1	11,922	E
10	16,302		1	53,979		1	12,114	E
2	16,749	Btr 759_2	1	54,229		1	12,389	E Btr 386_6
2	17,177		2	55,042	Btr 040_4	1	12,741	E
1	18,019	E	1	55,494		7	13,043	E
8	18,426	E	2	56,041	E Rü 062_3, Btr	4	13,680	E
2	18,854	E	5	56,823	[035_2	4	14,919	E
4	19,398	Btr 401_2	1	58,410	E	3	15,609	E
1	19,608		1	59,065		1	16,605	E Ky 623_3 Yb
1	19,873	Btr 857_2	1	59,577	Btr 573_1	3	18,098	E
1	22,728	E	2	59,810		9	18,994	E
1	22,975	E	1	60,364	Btr 375_1	4	19,749	E
1	23,679	E Btr 666_1	1	60,605		4	20,667	E
3	24,216	E	1	61,012		1	22,116	
1	24,917		1	61,398		2	22,375	E
3	25,799		1	62,205	E Rü 205_1	2	23,692	
4	26,376	Rü 370_1	1	62,867		1	23,917	E
3	27,532		1	63,106	Btr 094_1	2	24,276	E
2	27,774		1	63,780		1	25,136	E Btr 136_3
1	28,618		2	64,194	E	6	25,602	E
1	28,900	E	3	64,711	E	1	26,726	E
2	30,497		3	66,124	Btr 111_4	4	27,596	E
10	30,850	E	1	66,620		1	27,861	E
1	31,788		2	72,359		1	28,422	E Rü 411_6 Ky
1	32,230		3	73,109	Btr 105_9	1	28,757	[425_2 Gd
1	32,809		3	73,653	Btr 669_4	1	29,049	E
1	33,739		1	74,597	E	6	29,402	E Btr 404_6
2	35,057	E	4	76,322	E	2	30,021	E
1	35,518	Btr 515_3	10	77,337	E Rü 347_1	1	30,738	E
1	35,736		1	84,160		1	32,272	E
1	35,946	Btr 934_1	6	85,324	E Mo 322_9	2	33,123	E Ky 122_2 Gd
2	36,274		1	85,621		1	33,426	E

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	3934,399	E	1	3969,896		1	4010,112	E
1	34,992	E	1	70,207	E	3	10,788	E
3	35,318	Rü 321$_1$	6	71,298	E	1	13,063	f
6	35,979	E	3	71,836	E Btr 835$_1$	1	13,393	E Btr 392$_4$
1	36,813		10	72,292	E	2	13,582	E
1	37,161	Ky 160$_2$ Yb,	1	72,646		2	14,477	E
1	37,823	[Btr 144$_3$	1	73,245	E	1	14,820	
3	38,451	E	1	74,047	E	1	16,602	
1	39,016	E f Btr 022$_6$	2	74,436	E	3	16,893	E
1	39,693	f	3	75,020	E	1	19,212	
2	40,282	E	1	75,840	E	1	19,581	E
1	41,606		1	76,438	E	2	19,999	E Rü 982$_2$
6	42,373	E	1	76,726	E	1	20,430	E
2	43,589		2	76,979	E Btr 999$_7$	4	21,151	E
1	43,885		1	77,254	E	3	22,358	E
4	44,230	E 200$_{800}$ Al	1	77,576	E	3	22,895	E Rü 878$_1$
1	44,760	E	2	77,809		2	25,336	E
2	45,061	E	1	79,075	f	4	25,693	E
1	45,558	E	1	79,473	E Ky 471$_4$ Gd	3	26,986	E
2	45,807	E	1	79,848	E	1	27,767	Ky 751$_2$ Gd
3	47,088	E	3	80,353	E	1	28,052	
9	47,779	E Btr 757$_3$	2	81,014	E Rü 024$_1$	1	28,852	E
1	48,738	E	2	81,313	E	3	29,188	E
8	49,581	E	10	82,209	E	3	29,867	E
1	50,805	E	2	82,647	E	1	30,160	E f
2	51,327		1	83,753	E	1	30,655	Btr 646$_5$
1	51,973	E	2	84,426	E	2	31,242	E
1	52,274	E Mo 290$_2$	1	85,816	E	7	31,910	E
1	52,498	E	1	86,315	E	3	32,658	E
1	53,328	E	1	86,697	E	3	33,122	E Rü 123$_2$
9	53,669	E Btr 660$_5$	1	87,313	E	7	34,000	E
1	54,568	f	3	87,535	E	3	34,460	E
1	54,870	f	2	88,169	Rü 148$_1$, Ky	1	36,216	E
1	55,133	E	1	89,271	E [149$_{10}$ Yb	2	38,335	E
2	55,428	breit	10	89,852	E	4	38,624	E
3	56,903	E	1	91,406		1	39,109	E f
1	57,815	E	1	92,032	E	5	39,507	E
1	58,643	E	3	92,334	E	1	41,485	E
1	58,947		1	93,353		1	41,994	E
4	59,586	E	2	94,204	E	1	42,411	f
2	59,910	E	10	94,960	E	6	44,974	
1	60,746		1	96,823	E	3	46,783	E
1	61,415	E	6	97,211	E	3	47,250	E
1	62,316	E	4	98,128	E	3	48,322	E
5	62,594	E	1	98,583	E	1	49,285	f
3	63,287	Btr 261$_3$	5	99,324	E	1	49,743	E
1	63,861		5	4000,337	E	1	49,964	E Rü 958$_3$
6	64,411	E	2	00,622	E Rü 604$_1$	5	51,307	E
10	64,973	E	3	01,087	E	3	52,730	E
8	65,404	E	1	01,630	E	1	54,085	E
1	65,752		1	02,998		8	55,018	E Btr 008$_2$
1	65,997		1	03,369	E	1	55,851	
7	66,712	E	5	04,868	E	1	56,252	E
3	67,285	E	2	06,848	E	8	56,687	E
1	67,842	E Rü 842$_5$, Ky	1	07,926	E	1	57,047	
2	68,304	E [847$_1$?	10	08,868	E	2	58,336	E
1	68,893	f	1	09,400	E	4	58,942	E

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
2	4059,541	E Ky 532_2 Gd	1	4114,421	E f	10	4179,580	E
2	61,235	Rü 214_2, Btr	1	14,971	E	1	80,496	E
1	61,493	E [217_{10}	2	15,957	E	1	80,830	E [031_1
2	62,366	E Btr 359_1	10	18,632	E	1	81,022	Mo 040_1, Btr
10	62,967	E Mo 960_1	2	19,486	E Btr 470_1	1	82,457	E Btr 450_1 [Rü
1	65,296		1	22,238		1	82,778	E [021_1
1	66,229		1	22,425	E	1	83,084	E
4	68,953	E	1	24,014		2	84,396	E
3	70,395	E	1	24,502	E	1	84,726	E
1	71,501	E	1	25,211	E Btr 204_2	1	85,312	E
2	72,668	E	2	26,305	E	1	85,980	E
1	73,454	E	5	29,306	E	1	86,537	E
1	74,061	E f	6	30,920	E	10	89,674	E Btr 660_1
1	74,775		1	31,957	E	1	90,801	E
2	75,022	E	5	32,380	E	6	91,773	E
1	75,472	E	3	33,770	E	1	92,618	E breit Btr 635_1
1	76,356	E	1	37,350	E	1	94,032	E Btr 017_1
1	78,087	E	2	38,368	E breit	1	94,386	E
7	79,940	E	1	40,441	E	1	94,788	E
7	81,166	E	1	40,943	Rü 926_1	1	96,113	E
1	81,667	E f	10	41,409	E	1	96,961	E
7	82,050	E	1	42,164	E	1	97,251	Btr 228_1
1	82,933	E	10	43,287	E	1	4200,668	E f
6	83,486	E	1	44,369	E	2	01,344	E
2	84,881	E	1	46,071		1	01,693	E
2	85,293	E	4	46,699	E	1	02,533	E
1	86,402	E	1	47,283	E	1	02,836	
3	87,361	E	1	47,706		1	03,644	E Btr 626_1
1	87,825	E 800_{10} Er	5	48,615	E	1	04,735	E
1	88,521	f	1	49,403	E	1	05,873	E f
1	89,271		1	52,467	E	9	06,900	E
1	89,630	E	1	53,608	E f	2	07,967	E
2	90,036		2	54,162	E	4	08,467	E
1	90,899	E	4	56,680	E	1	11,373	
1	91,825	f	1	57,907	E	5	12,015	E
2	92,766	E	1	58,240	Btr 236_1	1	12,816	
2	92,992	E	1	59,613	E	1	13,433	E
5	95,120	E	1	59,990	E	4	13,745	E
1	96,035	E	1	60,602	E	2	14,147	E
2	96,495	E	1	63,159	f	1	15,298	E
4	96,978	E	10	64,350	E	2	16,153	E
4	98,562	E	1	65,312	E	1	17,371	E
1	98,854	E	1	66,504	E Rü 494_1	3	18,000	E
2	4100,361	E	1	67,856	Mo 861_1	3	19,826	E
10	00,895	E	2	68,224		1	20,274	E
1	04,628	E	4	69,607	E	1	21,641	f
2	05,884	E	6	71,982	E	1	22,140	f
1	07,260	E	8	72,431	E	10	23,144	E
2	07,911	E	1	73,872	E	1	23,666	
1	08,487	E Rü 467_2	1	94,776	E f	9	25,495	E Rü 509_8
1	09,240	E Btr 273_{10} Nd?	1	75,042	f	1	25,860	
1	09,583	E	5	75,458	E	1	28,661	
1	10,613	E Btr 642_8	3	75,805	E	1	29,282	
1	11,065	E	2	76,494	E	1	29,973	E
5	12,036	E	1	77,596	E	1	30,786	E
1	12,885	E	1	78,030	E	4	33,290	E Btr 301_1
6	14,024	E Btr 012_7	4	78,805	E	5	36,367	E

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
2	4236,800	E Btr 799_1	1	4312,060	E	1	4397,008	E
1	37,245	E	1	15,660	E	1	98,418	E
5	40,202	E	1	16,250	E Btr 242_1	5	99,485	E
9	41,184	E	1	17,191	E	2	4400,184	E
4	41,478	E	2	17,982	E	2	00,416	E
4	43,695	E	1	18,776	E 800_{50} Ca	2	03,432	E
1	45,639	E	2	19,161	E	4	03,778	E
1	46,333	E	1	20,292	f	7	06,010	E Btr 029_1
7	47,826	E	1	21,447	E	1	08,812	
1	49,241	E	4	23,682		1	08,291	E
1	49,654	E	1	24,054	Btr 066_1	8	09,000	E
3	50,571	E	3	28,580	E	1	12,329	E
3	51,636		3	29,137	E	5	13,934	E
1	53,279	E	4	29,568	E	1	14,569	E
4	54,583		1	30,578	E Btr 587_1	2	19,246	E
1	55,152	E	1	31,410	E	4	19,815	E
1	56,436	E	1	33,291	E f	4	21,408	E
2	61,955	E	10	34,072	E Ky 074_1 Yb	1	24,344	E
3	62,465	E	1	34,767	E	3	24,779	E
1	62,966	E	2	35,880	E	10	29,407	E
1	63,315	E	6	38,848	E	2	32,482	E Btr 469_2
5	63,955	E	1	39,850	E	1	35,113	f
1	67,913	E	1	41,527	E	2	38,334	E
3	69,274	E	1	42,869	breit	1	44,213	E
6	71,921	E	1	44,025	E	2	46,054	E Rü 042_1
10	72,420	E	8	44,480	E	2	47,175	E
1	73,052	E	1	45,002		6	50,030	E
1	75,364	breit	1	47,048	E f Btr 047_1	1	50,400	E
2	75,895	E breit Btr	5	47,646	E	2	52,102	E
2	78,206	E [889_1	4	50,565	E	2	54,558	E
2	79,121	E	6	52,009	E	3	54,896	E
9	80,256	E Btr 264_1	1	53,953		2	58,495	E
1	81,173	Rü 165_2	4	55,074	E	1	61,412	E
1	81,978		1	55,364	E	1	63,219	f
7	82,592	E	1	57,647	E	2	66,143	E
1	83,867		2	59,265	E	8	68,866	E
1	85,531	E	6	59,955	E	1	69,821	E Rü 819_1
2	87,587		1	61,406	E	1	73,097	E
2	89,556	E 500_{50} Ca	1	61,940	E	1	74,023	E
4	90,563	E	1	63,140	E	5	77,436	E
1	91,119	E	1	63,355	E	1	81,575	E
1	91,765	E	1	67,387	f	1	83,248	E f
2	93,280	E	8	68,503	E	1	83,634	E f
2	93,740	E	2	70,966	E Ky 984_1 Yb	1	85,711	E
2	94,861	E	5	71,764	E	1	87,980	E
1	95,241	E	1	73,964	E	1	88,353	E
8	97,913	E	2	74,560		1	92,599	E breit Ky
6	99,079	E Cu?	1	75,866	E	1	93,210	E breit [592_2 Y
1	4301,699		1	79,502	E Ky 499_4 Y	1	93,879	E breit
2	02,262	E	2	80,485	E Btr 494_1	1	94,366	E breit
1	03,295		2	82,579	E	10	96,595	E
4	03,751	E Nd? Btr	1	84,280	E	1	4501,983	E Btr 996_6
9	05,926	E [765_{10}	1	85,016	E	1	04,765	E
1	06,253		1	92,168		1	07,138	E
1	07,758	E	3	95,172	E	7	10,319	E
1	09,058	E	4	95,964	E	1	14,371	
1	11,261	E	5	96,270	E	5	17,758	E

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	4520,942	E	1	4767,947		2	5162,512	
5	34,315	E	1	74,112	Btr 090_1	1	63,783	Mo 780_1
5	36,083	E	4	83,587		1	66,471	
1	41,431	E f Btr 446_5	1	4800,131		6	74,085	Btr 095_1
1	42,693	E	1	01,307		1	87,614	
1	48,709	E	1	14,500		1	91,416	
1	50,020	E	1	23,155		1	94,560	
1	50,209	E f	1	25,611		1	95,248	
1	51,032	f	1	27,407	f	2	95,454	
1	52,449	E	1	32,276	breit	1	95,638	
1	54,226	Btr 213_1 E	1	37,193	breit	1	96,240	f Ky 244_2 Yb
4	63,307	E [210_{500} Ba	1	48,696	f	1	5206,207	
2	70,721	E	1	58,738	f	4	06,713	
1	71,788	E	1	59,203	f Btr 205_5	2	08,047	
1	72,327	E	1	65,410		1	08,620	
1	76,496	E	1	76,432		5	19,208	
1	81,729		1	77,982		6	20,273	Btr 274_1
1	94,112	E	1	90,437		1	28,123	
1	97,147	E f	1	96,292	f	3	30,032	
1	98,347	f	1	4901,629		3	53,610	
2	4612,257		1	07,152		1	55,113	f
1	19,491		1	12,766		5	59,906	
3	28,928	E	1	14,178		4	64,038	
1	32,460	E	1	24,931		1	74,391	
1	35,875	E	1	36,160		1	85,784	
1	39,743	E	2	39,876		2	92,096	
1	40,402	E f	1	40,444		2	92,279	
1	43,746	E	2	51,525		4	92,797	
1	46,240	E	1	73,285		4	98,276	
1	51,699		1	75,055	f	1	5307,539	
2	64,845		1	75,893		2	11,286	
3	72,266		1	76,536	f	2	21,245	
1	75,008	Ky 030_6 Y	1	89,434	f	2	21,990	
1	78,401	f	1	5002,619		6	22,955	
1	87,984		1	04,758	f	1	30,179	
1	95,933		1	18,768		1	31,657	
2	4707,680	breit	1	19,930		2	33,080	
2	08,146		1	27,119		1	44,075	
1	09,678		2	34,578		3	52,591	
1	11,982		1	43,986		1	53,718	
1	13,241	Rü 231_2	2	45,695		1	58,048	
1	14,312	Wo 307_3	1	53,580		1	79,780	
1	14,989		1	65,194		4	81,472	
1	15,695	f	1	87,304		1	81,920	
2	30,808		1	90,978	f	1	5405,014	f
2	34,316	breit	1	97,189	f	1	09,435	
1	35,992		6	5110,595		4	11,121	
4	36,922		6	10,970		1	11,773	
1	37,400		5	29,732		1	13,155	
1	39,669		1	31,665		1	13,523	
1	44,306		2	33,634		1	22,640	
3	45,068	breit	4	35,339	Ry 356_3 Y	1	27,489	f
3	47,080		4	39,688		1	28,166	f
2	56,200	breit	1	39,987		1	31,355	f
2	58,063	breit	1	43,121		1	32,265	
1	62,883		1	52,101		1	32,806	
1	65,410		2	61,930		1	47,503	

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	5458,288	f	1	5448,498		1	5662,418	
1	60,446		1	53,618	f	1	68,689	f Btr 075$_6$
2	63,464		2	55,114		1	68,112	
1	68,566		1	61,677		1	69,760	
1	69,915	f	1	65,157	f	1	77,255	
1	70,097		2	72,046		1	82,097	f
1	72,475		1	74,843	f	1	83,948	f
1	75,371		1	84,247	f	1	85,817	
1	75,843		1	84,973	f Btr 973$_1$	1	86,725	
1	79,939		1	88,960	Rü 957$_1$, Btr 965$_2$	2	88,675	
1	80,999	f				1	89,425	
1	83,317	Rü 319$_2$	1	94,651	Rü 664$_1$, Wo 656$_2$ Btr 640$_7$	1	91,205	
1	85,761	f				1	96,138	
1	87,611	f	1	95,132		1	97,205	
1	89,137	f	1	5697,482		1	5799,456	
1	90,784	f	2	01.488		1	03,511	f
1	92,580		3	05,850		1	07,827	
2	5508,999		1	09,126		3	09,630	
4	09,356		2	10,421	f	1	11,867	
1	12,277		1	18,870	f	1	14,045	f Rü 125$_2$
3	13,798		1	20,274	breit	1	18,102	Btr 291$_1$
2	15,333		2	22,065		2	19,290	
1	19,611	f	4	23,255		1	19,869	
1	22,675	f Btr 687$_1$	1	36,669		2	32,082	
1	23,020		1	37,581		1	53,337	
1	25,747		2	39,010		2	56,381	
3	35,377		1	40,578	f	1	69,266	
1	38,580	Rü 590$_1$	1	45,623		4	69,524	
1	38,975		3	48,467	f Btr 372$_1$	1	89,433	
1	44,125		1	55,371	Rü 086$_6$	2	91,537	
3	45,200		2	60,068	f	2	97,761	

(Eingegangen 21. Januar 1906.)

Über die optische Stärke der Strahlung des schwarzen Körpers und das minimale Lichtäquivalent.[1])

Von Ejnar Hertzsprung.

Mit 1 Figur.

Werden ein rotes, ein blaues und ein weißes Licht auf gleiche visuelle Stärke eingestellt, so bleiben sie sich bekanntlich nicht gleich, wenn die Energieintensität aller drei in demselben Verhältnis geändert wird. Das rote Licht ändert sich optisch stärker als das weiße, das blaue weniger.[2])[3]) Dieses nach Purkinje benannte

Phänomen macht sich besonders bei geringen Helligkeiten (Dämmerung) geltend. Schon bei mittlerer Beleuchtung wird die Erscheinung so gering, daß wir sie für unsere Zwecke zunächst vernachlässigen können. Wir werden somit fragen: Welche sind bei mittlerer Helligkeit, oberhalb des Purkinjephänomens, die relativen Empfindlichkeiten des Auges für Licht verschiedener Wellenlängen auf gleiche Energie bezogen?

In Tab. 1 und Fig. 1 sind einige von verschiedenen Forschern gefundene spektrale Energieempfindlichkeiten des Auges zusammengestellt.

Tabelle 1.

Wellenlänge I	Langley[4]) schwache Bel. II	A. Pflüger[5]) Reizschwelle III	König[2]) Verh. dunkel/hell IV	Pflüger u. König kombiniert V	Abney[6]) elektr. Bogenlicht VI	Abney[6])-Langley Sonne VII	König[2])-Langley Gasbrenner VIII	Wellenlänge IX	Angenommene Log. rel. Energieempfindlichkeit X
μ								μ	
·4	3·20					·20			− 1·36
								·41	
·42		2·80	2·73	·07					
								·43	
·44		3·53	3·11	·42	1·02				
	4·40					·80		·45	− 1·08
·46		3·84	3·29	·55	1·15				
								·47	
·48		3·88	3·27	·61	1·41				
							1·43	·49	
·5	5·08	4·09	3·13	·96	1·66	1·67			− ·47
							1·74	·51	
·52		4·15	2·72	1·43	2·00				
							1·97	·53	
·54		3·81	2·48	1·33	2·17				
	4·81					2·25	2·05	·55	·00
·56		3·51	2·19	1·32	2·15				
							2·01	·57	
·58		3·11	1·77	1·34	2·08				
							2·01	·59	
·6	4·15	2·47	1·32	1·15	1·95	2·28			− ·20
							1·92	·61	
·62		1·79	·84	·95	1·69				
							1·72	·63	
·64		1·26	·45	·81	1·35				
	3·08					1·48	1·43	·65	− ·97
·66		·83	·30	·53	1·01				
							·82	·67	
·68		·49	·22	·27	·55				
								·69	
·7	1·61					·40			− 2·19
								·71	
·72									
								·73	
·74									
	·00							·75	− 4·04

Die Arbeit von **Abney** und **Festing**[6]) ist meines Wissens die einzigste, bei welcher gleichzeitige Messungen der Energieverteilung und spektralen optischen Intensität bei heller Beleuchtung vorgenommen wurde. Die Zahlen von **Langley**[4]) beziehen sich auf die spektrale Energieempfindlichkeit des Auges wenig über der Reizschwelle und die von A. **Pflüger**[5]) auf die Reizschwelle. A. **Königs** „Helligkeitswerte der Energie“[2]) bauen auf die von **Langley** in einem ähnlichen Spektrum gefundene Energieverteilung.

König hat aber (l. c.) das Verhältnis der Spektralempfindlichkeiten bei heller und dunkler Beleuchtung genau untersucht; werden diese

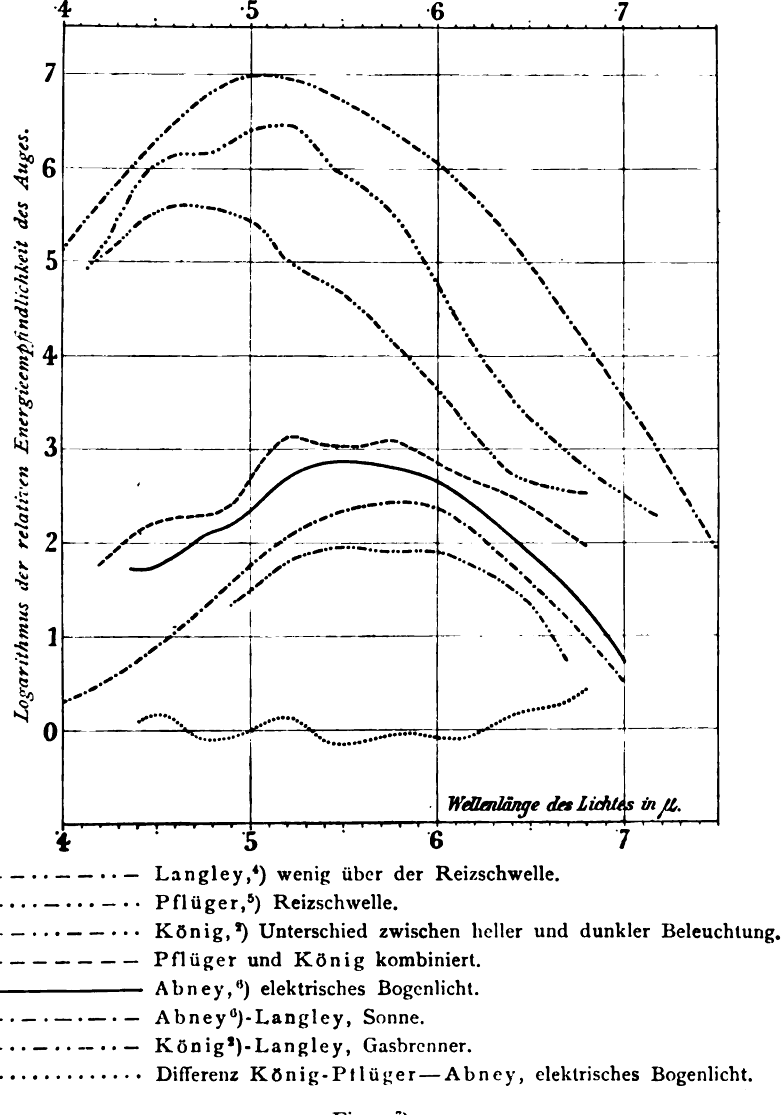


Fig. 1.[7])

Der Ordinatenmaßstab gilt nur für Differenzen innerhalb derselben Kurve.

Zahlen mit den von A. Pflüger[5]) gefundenen relativen Energien der spektralen Reizschwellen kombiniert, so kommt man zu einem

Tabelle 2.

Logarithmen der Spektralintensitäten der Strahlung des schwarzen Körpers.

Abt. 1. Log. Energieintensität im Gitterspektrum.

$\frac{c_2}{T}$ / λ in μ	20	16	10	8	5	4	2·5	2	1·25	1
·4	5·275	9·618	16·132	18·304	21·561	22·647	24·276	24·821	25·652	25·941
·45	7·432	11·292	17·083	19·013	21·908	22·874	24·323	24·809	25·553	25·819
·5	9·133	12·608	17·819	19·556	22·162	23·031	24·337	24·766	25·457	25·700
·55	10·506	13·664	18·402	19·981	22·350	23·140	24·329	24·731	25·358	25·585
·6	11·633	14·528	18·871	20·319	22·490	23·215	24·306	24·677	25·262	25·476
·65	12·573	15·245	19·254	20·590	22·595	23·264	24·274	24·620	25·169	25·372
·7	13·366	15·848	19·570	20·811	22·673	23·294	24·236	24·559	25·079	25·273
·75	14·044	16·360	19·834	20·992	22·730	23·311	24·193	24·498	24·992	25·179

Abt. 2. Log. Optische Intensität im Gitterspektrum.

λ in μ	20	16	10	8	5	4	2·5	2	1·25	1
·4	3·92	8·26	14·77	16·94	20·20	21·29	22·92	23·46	24·29	24·58
·45	6·35	10·21	16·00	17·93	20·83	21·79	23·24	23·73	24·47	24·74
·5	8·66	12·14	17·35	19·09	21·69	22·56	23·87	24·30	24·99	25·23
·55	10·51	13·66	18·40	19·98	22·35	23·14	24·33	24·73	25·36	25·59
·6	11·43	14·33	18·67	20·12	22·29	23·01	24·11	24·48	25·06	25·28
·65	11·60	14·28	18·28	19·62	21·62	22·29	23·30	23·65	24·20	24·40
·7	11·18	13·66	17·38	18·62	20·48	21·10	22·05	22·37	22·89	23·08
·75	10·00	12·32	15·79	16·95	18·69	19·27	21·05	20·46	20·95	21·14

Abt. 3. Log. Optische Intensität im Prismenspektrum (Abszisse λ^{-2}).

λ in μ	20	16	10	8	5	4	2·5	2	1·25	1
·4	2·72	7·06	13·58	15·75	19·01	20·09	21·72	22·27	23·10	23·39
·45	5·31	9·17	14·96	16·89	19·79	20·75	22·20	22·69	23·43	23·70
·5	7·76	11·23	16·45	18·18	20·79	21·66	22·96	23·39	24·08	24·33
·55	9·73	12·89	17·62	19·20	21·57	22·36	23·55	23·95	24·58	24·81
·6	10·77	13·66	18·01	19·45	21·62	22·35	23·44	23·81	24·40	24·61
·65	11·04	13·71	17·72	19·06	21·06	21·73	22·74	23·09	23·64	23·84
·7	10·71	13·19	16·92	18·16	20·02	20·64	21·58	21·90	22·42	22·62
·75	9·63	11·94	15·42	16·58	18·32	18·90	20·78	20·08	20·58	20·76

Bilde der spektralen Energieempfindlichkeit des Auges bei heller Beleuchtung, welches dem von Abney und Festing[6]) gefundenen im Hauptzuge sehr ähnlich ist, wie die Differenzkurve auf Fig. 1 zeigt. — Endlich habe ich die Helligkeitsmessungen von Abney und Festing im Sonnenspektrum mit den Energiemessungen von Langley kombiniert. Es wurde dabei vorausgesetzt, daß Abney und Festing sich unter der Breite von London befanden, so daß die Sonne am 21. Juli 1886 um 2 Uhr nachm. durch 1·3 Atmosphären schien.

Nach der Planckschen Formel:

$$S_\lambda = c_1\,\lambda^{-5}\left(e^{\frac{c_2}{T\lambda}} - 1\right)^{-1}$$

berechnete ich die in der ersten Abteilung der Tab. 2 angeführten Werte von log. rel. S_λ. Durch Addition der angenommenen Empfindlichkeitslogarithmen aus Tab. 1, Säule X, entstehen die Zahlen der zweiten Abteilung der Tab. 2, welche also die physiologischen Helligkeiten im Gitterspektrum der Strahlung des schwarzen Körpers darstellen sollen. Die entsprechenden Werte für das Prismenspektrum, welche in der dritten Abteilung der Tab. 2 angegeben sind, wurden aus den vorerwähnten durch Multiplikation mit λ^3 gebildet. Den Zahlen kann kein großes Gewicht beigelegt werden, sie mögen sich aber für Orientierungszwecke nützlich zeigen.

Die gefundenen optischen Intensitäten (deren Logarithmen in Tab. 2, Abt. 2 stehen) im Gitterspektrum der Lichtquelle wurden auf Millimeterpapier aufgetragen und das von Abszissenachse und Intensitätskurve umschlossene Areal ermittelt. Die Logarithmen der so erhaltenen Werte sind in Tab. 3, Säule III (S. 48) angegeben.

Wir entnehmen daraus die in Tab. 4 (S. 48) mitgeteilten Reihen mit konstanter $\varDelta \log \frac{c_2}{T}$.

Unter IV in Tab. 4 ist das Verhältnis zwischen zwei aufeinander folgenden Differenzen der Säule III angegeben. Wird dieses Verhältnis als konstant angenommen, so bekommt die Abhängigkeit zwischen der optischen Intensität der Strahlung pro Flächeneinheit des schwarzen Körpers I und c_2 / T die folgende Gestalt:

$$\ln\left(d \ln I / d \ln \frac{c_2}{T}\right) = a + b \ln \frac{c_2}{T}$$

oder:

$$\ln I = \frac{e^a}{b}\left(\frac{c_2}{T}\right)^b + C.$$

Tabelle 3.

$\log \frac{c_2}{T}$	$\frac{c_2}{T}$	Log I		Differenz III—IV	Logarithmus des optischen „Nutzeffekts“	Absolute Temperatur	Relative Sterngrößen[8]	
		Graphisch ermittelt	$17{\cdot}56 - {\cdot}92 \left(\frac{c_2}{T}\right)^{\cdot 93}$				optisch	für $\lambda = {\cdot}432\,\mu$
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1·301	20	2·641	2·670	—·029	—8·970	729°	35·00	47·87
1·204	16	5·437	5·429	+·008	—7·599	911	28·01	37·81
1·000	10	9·729	9·707	+·022	—4·137	1458	17·28	22·73
·903	8	11·197	11·196	+·001	—3·036	1823	13·61	17·71
·699	5	13·450	13·447	+·003	—1·601	2916	7·98	10·17
·602	4	14·220	14·220	·000	—1·216	3645	6·05	7·65
·398	2·5	15·403	15·393	+·010	— ·859	5832	3·09	3·88
·301	2	15·807	15·815	—·008	— ·825	7290	2·08	2·62
·097	1·25	16·428	16·461	—·033	— ·995	11664	·53	·68
·000	1	16·64	16·668	—·028	—1·176	14580	·	·

Tabelle 4.

$\frac{c_2}{T}$	Log. rel. optische Intensität	Differenz	Verhältnis der Differenzen
I	II	III	IV
20	2·641		
		7·088	
10	9·729		1·9049
		3·721	
5	13·450		1·9053
		1·953	
2·5	15·403		1·9054
		1·025	
1·25	16·428		

Aus den Zahlen der Tab. 4 findet man:

$$b = \log 1{\cdot}9052 / \log 2 = {\cdot}9297,$$

während die Wienschen Isochromaten $b = 1$ entsprechen. Die in Tab. 3, Säule IV angeführten Werte sind nach der Formel:

$$\log I = 17{\cdot}56 - {\cdot}92 \left(\frac{c_2}{T}\right)^{\cdot 93}$$

berechnet.

Wie aus den Differenzen in Säule V, Tab. 3 ersichtlich, gibt diese Formel gute Annäherung innerhalb der c_2 / T-Grenzen, welche gewöhnlich in Betracht kommen (Rotglut bis Strahlung der Sirius-Sterne).[9])

Optische Flächenhelligkeit wird in drei verschiedenen Weisen angegeben:

I. Die Zahl der Hefnerkerzen, womit 1 qcm der Fläche in senkrechter Richtung leuchtet.

II. Die Zahl der Hefnerkerzen, welche in 1 m senkrechter Entfernung aufgestellt dieselbe Lichtmenge pro Zeiteinheit der Fläche zusendet, als sie (in allen Richtungen zusammen) aussendet, oder

III. Die „Größe“ des Sterns, welche dieselbe Lichtmenge pro Zeiteinheit der Fläche zusendet, als die unter II genannte Zahl von Meterhefnerkerzen.

Man hat[22])

$$1 \text{ Hefnerkerze} / \text{qcm} = \pi \text{ Zentimeter-Hefnerkerzen} = 10000\,\pi \text{ Meter-Hefnerkerzen}$$

und[23])

$$\text{Sterngröße} = -14{\cdot}2 - 2{\cdot}5 \log (\text{Zahl der Meter-Hefnerkerzen}).^{10)}$$

Für die absolute Temperatur 1708° oder

$$c_2/T = 14580 : 1708 = 8{\cdot}536$$

ergibt die Formel $\log I = 10{\cdot}803$. Lummer und Pringsheim[11]) fanden bei dieser Temperatur, daß der schwarze Körper 6·35 Hefnerkerzen pro Quadratzentimeter $\perp$ strahlt.

Man hat $\log 6{\cdot}35 = {\cdot}803$, so daß:

$$\log (\text{Hefnerkerzen/qcm}) = \log I - 10 = 7{\cdot}56 - {\cdot}92 \left(\frac{c_2}{T}\right)^{{\cdot}93}$$

und Sterngröße der Oberflächenhelligkeit des schwarzen Körpers gleich:[12])

$$-44{\cdot}34 + 2{\cdot}3 \left(\frac{c_2}{T}\right)^{{\cdot}93}.$$

Wäre das Auge nur für Licht einer bestimmten Wellenlänge λ' empfindlich, so wäre der Wert von c_2/T, welcher das Maximum von dem Verhältnis zwischen optischer Intensität und Gesamtenergie der Strahlung des schwarzen Körpers gibt, bestimmt durch:

$$d \frac{\left(e^{\frac{c_2}{T\lambda'}} - 1\right)^{-1}}{\left(\frac{c_2}{T}\right)^{-4}} : d\,\frac{c_2}{T} = 0$$

oder:

$$e^{\frac{c_2}{T\lambda'}} \left(4 - \frac{c_2}{T\lambda'}\right) = 4,^{13)}$$

woraus:

$$\frac{c_2}{T} = 3{\cdot}921\,\lambda'.$$

Für $\lambda' = \cdot 55\ \mu$ würde man $c_2/T = 2\cdot 16$ bekommen.

Nach der oben angenommenen Formel für $\log I$ findet man entsprechend:

$$d\left(-\cdot 92\left(\frac{c_2}{T}\right)^{\cdot 93} + 4\log\frac{c_2}{T}\right) : d\,\frac{c_2}{T} = 0,$$

woraus:

$$\frac{c_2}{T} = 1\cdot 98.$$

Das Verhältnis N zwischen der beobachteten Zahl von Hefnerkerzen pro Quadratzentimeter und derjenigen, welche erhalten würde, falls die gesamte Strahlung von der Wellenlänge $\cdot 55\ \mu$ wäre, kann für $c_2/T = 1 - 20$ ausgedrückt werden durch:

$$-\log N = 17\cdot 844 - 4\log\frac{c_2}{T} - 17\cdot 56 + \cdot 92\left(\frac{c_2}{T}\right)^{\cdot 93}$$

oder:

$$\log N = -\cdot 284 + 4\log\frac{c_2}{T} - \cdot 92\left(\frac{c_2}{T}\right)^{\cdot 93}.$$

Werte von $\log N$ sind in Tab. 3, Säule VI angeführt. Man sieht, daß die Oberflächenhelligkeit des schwarzen Körpers ($c_2/T = 2$), welcher das günstigste Verhältnis zwischen optischer Intensität und Gesamtenergie der Strahlung zeigt,[14]) etwa auf das siebenfache steigen würde, falls die gesamte Strahlung als Licht von derjenigen Wellenlänge ausgesandt würde, für welche das Auge die maximale Empfindlichkeit besitzt.

Ein schwarzer Körper der absoluten Temperatur 1708^0 strahlt nach Kurlbaum[15]) $1\cdot 277 \times 10^{-12} \times 1708^4 = 10\cdot 87$ gr cal/sec.qcm aus. Für $c_2/T = 14580 : 1708 = 8\cdot 536$ bekommt man nach der obigen Formel $N = 1 : 2070$.

1 Hefnerkerze/qcm von Licht der Wellenlänge $\cdot 55\ \mu$ entspricht demnach $10\cdot 87/(6\cdot 35 \times 2070) = \cdot 00083$ gr cal/sec.qcm oder 1 Meterhefnerkerze $\cdot 55\ \mu = 2\cdot 63 \times 10^{-8}$ gr cal/sec.qcm. Man kann diese Größe das minimale Lichtäquivalent nennen. Sie ist frei für willkürliche Annahmen über die „Grenzen" des sichtbaren Spektrums.

Angström[16]) fand, daß die Meterhefnerkerze zwischen den Wellenlängen $\cdot 5$ und $\cdot 75\ \mu$ 18×10^{-8} gr cal/sec.qcm gibt. In der Voraussetzung, daß die Energieverteilung im sichtbaren Gitterspektrum der Hefnerkerze durch die Wiensche Formel mit $c_2/T = 7\cdot 5$ (oder $7\cdot 85$) dargestellt werden kann, findet man planimetrisch bei der oben (Tab. 1) angenommenen spektralen Energieempfindlichkeit des Auges, daß die Lichtstärke der Hefnerkerze zwischen $\cdot 5$ und $\cdot 75\ \mu$ $5\cdot 71$ (bezw. $6\cdot 04$) Hefnerkerzen betragen

würde, falls die erwähnten 18×10^{-8} gr cal/sec.qcm als Licht der Wellenlänge $\cdot 55\ \mu$ ausgesandt würden. Eine monochromatische Meterhefnerkerze der Wellenlänge $\cdot 55\ \mu$ würde demnach $3{\cdot}15 \times 10^{-8}$ (bezw. $2{\cdot}98 \times 10^{-8}$) gr cal/sec.qcm liefern oder:

$$1 \text{ Hefnerkerze}_{\cdot 55}/\text{qcm} = \cdot 00099 \text{ (bezw. } \cdot 00094) \text{ gr cal/sec.qcm}$$

in ganz guter Übereinstimmung mit dem nach Lummer und Pringsheim berechneten Wert.

Die Oberflächenhelligkeit von schmelzendem Platin beträgt 22·8 Hefnerkerzen/qcm (Viollesche Einheit). Nach Paschen[17]) kann die Energieverteilung im Gitterspektrum des blanken Platins dargestellt werden durch:

$$e_\lambda = 1{\cdot}431 \times T^{1{\cdot}6391}\,\lambda^{-5{\cdot}536}\,e^{-\frac{6{\cdot}942}{\lambda}}$$

oder, indem $T = 2052^0$ abs. gesetzt wird:

$$\log \text{rel. } e_\lambda = -\,5{\cdot}536 \log \lambda - 3{\cdot}0148\,\frac{1}{\lambda} + C,$$

und nach Lummer und Pringsheim[18]) durch:

$$e_\lambda = f(T)\,\lambda^{-5}\,e^{-\frac{13130}{\lambda T}}$$

oder:

$$\log \text{rel. } e_\lambda = -\,5 \log \lambda - 2{\cdot}7788\,\frac{1}{\lambda} + C,$$

entsprechend $c_2/T = 13130:2052 = 6{\cdot}4$ der Wienschen Formel.

Nach R. Lucas[19]) besteht zwischen den Temperaturen des schwarzen Körpers T_{sK} und des blanken Platins T_{Pt}, welche bei der Wellenlänge ca. $\cdot 646\ \mu$ dieselbe spektrale Energieintensität haben, die Beziehung:

$$T_{sK}^{-1} = \cdot 98573 \times T_{\text{Pt}}^{-1} + \cdot 00005977\,.$$

Für $T_{\text{Pt}} = 2052^0$ bekommt man hiernach die der Wellenlänge $\cdot 646\ \mu$ entsprechende $T_{sK} = 1851^0$ abs.

Der Logarithmus von dem Verhältnis zwischen den Energieintensitäten für $\lambda = \cdot 646$ und $\cdot 55\ \mu$ im Gitterspektrum des schmelzenden Platins berechnet sich nach Paschen zu ·4278 und nach Lummer und Pringsheim zu ·4015, wonach die Energieintensität bei $\lambda = \cdot 55\ \mu$ auf die eines schwarzen Körpers bestimmter Temperatur bezogen ist. Das Areal zwischen der wie oben gefundenen optischen Intensitätskurve und Abszissenachse wurde auf quadriertem Papier ermittelt. Es findet sich so:

$$1 \text{ Meterhefnerkerze}_{\cdot 55\,\mu} = 2{\cdot}77\ \frac{\text{gr cal}}{\text{sec . qcm}}\,.$$

Die Zahlen von **Paschen** geben denselben Endwert wie die von **Lummer** und **Pringsheim**.

Wir können hiernach sagen, daß von Licht der Wellenlänge $\cdot 55\ \mu$, für welche das Auge die maximale Energieempfindlichkeit bei heller Beleuchtung zeigt, etwa 3×10^{-8} gr cal/sec.qcm pro Meterhefnerkerze nötig ist.

Die totale horizontale Wärmestrahlung der Meterhefnerkerze beträgt nach Angström (l. c.) 2145×10^{-8} gr cal/sec.qcm und die optische Stärke würde demnach auf das $2145 : 3 = 715$ fache steigen, falls die gesamte Energie der Wellenlänge $\cdot 55\ \mu$ wäre. Die Verhältniszahl 715 gilt auch für den schwarzen Körper, für welchen $c_2 / T = 7{\cdot}65$ ist (vergl. Tab. 3, Säule VII), in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem nach der Qualität der sichtbaren Strahlung der Hefnerlampe abgeleiteten c_2 / T-Werte.

Das Licht des Feuerkäfers (Pyrophorus noctilucus) gibt nach **Langley**[20]) 400mal weniger Wärme als eine gleich helle Gasflamme. Für solches Licht würde die optische Intensität bei Überführung der gesamten Energie zu der Wellenlänge $\cdot 55\ \mu$ nur auf das doppelte steigen. Nach dem (l. c.) ausgeführten spektralphotometrischen Vergleich mit dem Argandbrenner kommt man sogar zu einem noch niedrigeren Zuwachs (1·3mal?).

Nimmt man für die exterrestre Sonne an, daß ihre Lichtstärke wie die eines schwarzen Körpers mit $c_2 / T = 2{\cdot}3 - - 2{\cdot}4$ auf das 7fache (Tab. 3, Säule VII) steigen würde, falls die gesamte Energie als Licht der Wellenlänge $\cdot 55\ \mu$ ausgesandt wurde, so berechnet sich die Stärke des exterrestren Sonnenlichts zu:

$$2{\cdot}1 / (60 \times 3 \times 10^{-8} \times 7) = \text{ca. } 167000 \text{ Meterhefnerkerzen.}$$

Dieser Wert ist aber recht unsicher, wie auch die oben gefundene gute Übereinstimmung zwischen den Zahlen von **Angström** und **Lummer** und **Pringsheim** die Unsicherheit meiner früher[21]) ausgesprochenen Vermutung anzeigt, daß die Ergebnisse der genannten Forscher nicht miteinander in Übereinstimmung gebracht werden könnten.

Literatur.

1) Vergl. u. a. E. **Rasch**, Drudes Ann. **14.** 193. 1904. — H. **Eisler**, Elektrotechn. Zeitschr. 1904. 188. 443. — F. **Jablonski**, Elektrotechn. Zeitschr. 1904. 374. — K. **Schaum**, diese Zeitschr. **11.** 389. 1904. — D. A. **Goldhammer**, Drudes Ann. **16.** 621. 1905. — R. **Lucas**, Ph. Z. **6.** 19. 1905.

2) A. König in Beiträge zur Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane. H. v. Helmholtz Festgruß. 309. 1891. König fand (Sitzber. d. Berl. Akad. 1897. 871) bei der Wellenlänge etwa ·47 μ Umkehr des Purkinjephänomens. Vergl. die Befunde von W. de W. Abney an photographischen Platten, Proc. Roy. Soc. of London **68.** 300. 1901; ref. diese Zeitschr. **II.** 419. 1905.

3) K. Schaum, diese Zeitschr. **III.** 272. 1905.

4) Energy and Vision, Phil. Mag. (5) **27.** 1. 1889.

5) Drudes Ann. (4) **9.** 185. 1902.

6) Abney und Festing, Phil. Trans. 1886. 423.

7) Der Maßstab ist derselbe wie der in dieser Zeitschr. **III.** 15 u. 253. 1905 verwendete.

8) Die Sterngrößen, für Licht der Wellenlänge ·432 μ berechnet, sind mit Rücksicht auf den Draper-Catalogue angeführt (Ann. of the Harvard Observ. **26** u. **27**).

9) Für $c_2 / T = 0$ oder $T = \infty$ bekommt man aber einen endlichen Wert für I.

10) Ch. Fabry, Ct. rend. d. l'Ass. Franç. p. l'Avanc. d. Sc. Congrès d'Angers 1903.

11) Ph. Z. **3.** 97. 1901.

12) Für den angulären Durchmesser 2ϱ eines roten Sternes der Größe 0, welcher annähernd sowohl quantitativ als qualitativ als ein schwarzer Körper mit $c_2 / T = 5$ strahlte, würde man haben:

$$5 \log \sin \varrho = -44{\cdot}34 + 2{\cdot}3 \times 5^{\cdot 93},$$

woraus:

$$\varrho = {}^{\prime\prime}{\cdot}063.$$

Harkányi (Astr. Nachr. **158.** 16. 1902) berechnete nach der Wienschen Formel, daß die Qualität der Strahlung von Arkturus für das sichtbare Spektrum im ganzen $c_2 / T =$ etwa 5·4 entspricht. Es sind aber systematische Abweichungen in der Weise vorhanden, daß die Energieverteilung an dem roten Ende des Spektrums ein kleineres c_2 / T ergibt. Es wäre von Interesse, zu sehen, ob Arkturus, dessen Sterngröße nach der Harvardphotometrie ·24 beträgt, einen angulären Durchmesser der Größenordnung $^1/_{20}$ Bogensekunde hat oder nicht.

13) Nach der Planckschen Formel hat man bekanntlich:

$$e^{\frac{c_2}{T\lambda_{\max}}} \left(5 - \frac{c_2}{T\lambda_{\max}}\right) = 5,$$

woraus:

$$\frac{c_2}{T\lambda_{\max}} = 4{\cdot}965.$$

14) Nicht weit von diesem Zustande ist die exterrestre Sonne, deren Strahlung das gesamte Tageslicht an Qualität ungefähr gleich ist. Aus den 13jährigen Beobachtungen von L. Weber (Schr. d. Naturw. Ver. für Schl.-Holst. **10.** 77. 1893; **11.** 48. 1898; **13.** 97. 1905) in Kiel (geogr. Br. 54·3°) ist ersichtlich, daß die Qualität des Tageslichts (Himmel + event. Sonne) auf horizontaler Fläche zur Mittagszeit (Sonnenhöhe 12—59°) in erster Annäherung unabhängig von der Jahreszeit ist. Dieses Ergebnis wird sogar von H. Königs photographischen Mittags-Beobachtungen in Neubrandenburg (geogr. Breite 53·6°) unterstützt (Arch. d. Ver. f. Freunde d. Naturgesch. in Mecklenburg **54.** 365. 1900 und später ibid.).

15) Wied. Ann. **65.** 746. 1898.

16) Acta Reg. Soc. Upsal. 1903; Phys. Rev. **17.** 302. 1903.

17) Wied. Ann. **60.** 662. 1897.

18) Verh. d. Deutsch. Ph. Ges. **1.** 227 u. 234. 1899.
19) Ph. Z. **6.** 418. 1905.
20) Americ. Journ. of Sc. (3) **40.** 97. 1890.
21) Diese Zeitschr. **III.** 180. 1905.

22) Die von einer gleichmäßig leuchtenden Kugel (mit dem Radius r) ausgehende Strahlenmenge wird auf der Innenfläche einer damit konzentrischen Kugel (mit dem Radius R) gleichmäßig verteilt. Ist diese Innenfläche vollkommen weiß, so werden die Flächenhelligkeiten der beiden Kugeln sich umgekehrt wie die Quadrate der Radien oder wie R^2 / r^2 verhalten. Der anguläre Radius ϱ der inneren Kugel, von der äußeren aus gesehen, ist aber bestimmt durch $\sin \varrho = r / R$, so daß die beiden Flächenhelligkeiten sich auch wie $\sin^2 \varrho$ verhalten. Das Verhältnis $\sin^2 \varrho$ gilt aber auch für jede gleichmäßig leuchtende Fläche, welche denselben Raumwinkel erfüllt, so auch für eine plane Kreisscheibe. Ist das Areal dieser letzten 1 qcm, so wird ihr Radius $\sqrt{1/\pi}$, und die Helligkeit, welche sie auf einer 100 cm $\perp$ entfernten, vollkommen weißen Fläche erzeugt, beträgt $^1/_{10000}\,\pi$ der eigenen.

23) Das Intervall von einer Sterngröße entspricht einer Differenz von ·4 im Logarithmus der Beleuchtungsstärke. Ein Faktor von 100 (dessen Log. = 2 ist) wird also durch den Unterschied von 5 Sterngrößen bezeichnet. Die Definition eines Sternes der Größe 0 geschieht in möglichster Übereinstimmung mit den alten Gebräuchen.

Die Sterngrößen sind ungefähr den natürlichen Logarithmen proportional, so daß kleine Differenzen, mit 100 multipliziert, annähernd den prozentischen Unterschied der beiden Beleuchtungsstärken angibt.

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

H. Meerwarth, Photographische Naturstudien. Eine Anleitung für Amateure und Naturfreunde. 8°. XII, 144 S. mit vielen Abbild. u. Tafeln. Eßlingen und München, 1905. M. 4,20. geb. 4,80.

Mit erfreulicher Frische betont der Verf. die Notwendigkeit photographischer Naturaufnahmen aus Tier- und Pflanzenreich für Unterricht und Literatur; und man wird ihm unbedingt zustimmen, wenn er für Schulbücher, wissenschaftliche Werke und Zeitschriften lediglich Photographien nach der lebenden Natur als einwandfrei anerkennt, da nur bei solchen individuelle Fehler des Zeichners oder dergl. ausgeschlossen sind. Die dem Buch beigegebenen vortrefflichen Reproduktionen nach Aufnahmen von A. Radclyffe Dugmore (dessen Werk „Camera and Countryside" entnommen), von E. Höfer und dem Verf. werden in jedem Beschauer den lebhaften Wunsch erregen, unsere naturwissenschaftlichen Werke, wie Brehms „Tierleben", Thomés „Flora von Deutschland" etc., recht bald mit photographischen Abbildungen versehen auf dem Büchermarkt vorzufinden. Ein Blick z. B. auf die Photographie

des Nestes einer Specht- oder einer Drosselfamilie macht die Eigenart der Wohnung dieser Gattungen ganz anders klar, als seitenlange Beschreibungen mit unzureichenden Zeichnungen. Wer die Aufnahme des Parasolpilzes aufmerksam studiert, wird diesen in der Natur leicht wiedererkennen; und nun vergleiche man einmal mit dieser Möglichkeit leichter Orientierung die große Schwierigkeit, an der Hand der weitverbreiteten gezeichneten (farbigen) Tafeln giftige und eßbare Pilze zu bestimmen; wie sehr läge es im Interesse der Volkswohlfahrt, wenn die Schulen photographische Wandtafeln zur Pilzkunde besäßen.

Die Ausführungen des Verf. über die photographische Ausrüstung und Technik, über die Methodik der Aufnahme von Pflanzen und von Tieren (fast alle Klassen wurden berücksichtigt) sind so anschaulich gehalten, daß jedermann in die Lage gesetzt wird, durch Darstellung zweckdienlicher Naturaufnahmen Unterricht und Wissenschaft zu fördern.

Karl Schaum.

Cherry und **Richard Kearton,** Tierleben in freier Natur. Photographische Aufnahmen frei lebender Tiere. 8°. XVI, 317 S. Übersetzt von Hugo Müller. Mit 200 Abbildungen. Halle a. S. 1905, W. Knapp. M. 10.—.

Text und Abbildungen dieses prächtigen Werkes sind vorwiegend dem Leben der Vögel gewidmet, doch werden auch Arbeit und Spiel einiger anderer Tierarten durch Wort und Bild geschildert. Die Reproduktionen geben einen neuen Beleg dafür, welche reiche Fülle von Aufschlüssen die Photographie den beschreibenden Naturwissenschaften zu geben vermag; und wer etwa heute noch an der Meinung festhält, daß Zeichnungen imstande sind, die Kamera zu ersetzen, der halte einem bewanderten Ornithologen die S. XIII der Einleitung vor, auf der zwei Zeichnungen und eine Photographie eines Rotkehlchens wiedergegeben sind, und lasse nach Verdeckung der Unterschriften den Vogel bestimmen.

Die Darstellungen sind von einer tiefen Liebe zur Natur und ihren Lebewesen durchdrungen, und wir wünschen, nicht nur aus naturwissenschaftlichen, sondern auch aus ethischen Gründen, daß sie sich einen weiten Leserkreis erwerben mögen; der zoologische Unterricht in Schulen würde durch Einflechtung der Erzählungen und durch Vorzeigen der Aufnahmen aus diesem Buch nicht nur an Interesse gewinnen, sondern auch zur Veredelung der Jugend beitragen, die gar zu oft gedankenlos und roh die harmlosesten Geschöpfe verfolgt. Karl Schaum.

Moritz von Rohr, Die optischen Instrumente. 88. Band der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“. 8°. 130 S. mit 84 Abbildungen. Leipzig, B. G. Teubner, 1906. M. 1.—. geb. M. 1,25.

Man wird dem Verf. im Kreise der Naturwissenschafter und der Mediziner aufrichtigen Dank wissen, daß er es unternommen hat, die modernen, auf Abbes Arbeiten beruhenden Lehren über die optischen Instrumente möglichst elementar darzustellen. Wenn auch in den neueren Lehrbüchern der Physik die Begriffe „Eintritts- und Austrittspupille“ usw.

erläutert werden, so ist doch eine ausführlichere Schilderung der modernen geometrischen Optik in den kürzeren Grundrissen nicht zu geben. Die vorliegende sehr klar und bei aller Knappheit recht umfassende Schrift bietet eine willkommene Ergänzung zu den optischen Kapiteln unserer Lehrbücher; sie behandelt die Grundbegriffe, das Auge und seinen Gebrauch beim Sehen (die Bedeutung des Augendrehungspunktes wird näher berücksichtigt [Gullstrand]), die Instrumente zum objektiven Gebrauch (photographische Linsen, Projektionssysteme) sowie diejenigen, zur subjektiven Benutzung (Brillen, Lupen, Stereoskope, Mikroskope Fernrohre). Die neuesten Errungenschaften, wie das Ultramikroskop, der mikrophotographische Apparat für ultraviolettes Licht, der Verant, die Relieffernrohre u. a. werden eingehend beschrieben. Übersichtliche Abbildungen, meist mit einer erläuternden Unterschrift versehen, unterstützen die Darlegungen des Verf. aufs beste. Karl Schaum.

A. Winkelmann, Handbuch der Physik. II. Auflage. Bd. VI. Optik. XII, 1004 S. mit 388 Abbildungen. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1906. M. 44.—, geb. M. 46.—.

Mehr als ein Dezennium ist seit dem Erscheinen der ersten Auflage des Winkelmannschen Handbuchs verflossen; wie sehr die Forschung in diesem Zeitraum fortgeschritten ist, zeigt schon äußerlich die Zunahme des Umfanges und wird bei einem vergleichenden Einblick in die einzelnen Kapitel klar bewiesen: wir sehen, daß nicht nur alle Abschnitte zahlreiche neue Ergebnisse eifriger Arbeit verzeichnen, sondern daß manche dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft entsprechend völlig umgestaltet und einige gänzlich neu eingefügt werden mußten. Nun ist es bei dem rastlosen Fortschreiten der experimentellen und theoretischen Physik über jeden Zweifel erhaben, daß viele der Einzelabschnitte aus allen Bänden des Handbuchs sehr bald nicht mehr zur Orientierung ausreichen, und es wäre vielleicht der Erwägung wert, ob sich durch Nachtragsbände oder durch Sammelreferate in geeigneten Zeitschriften in angemessenen Zeitintervallen das Handbuch ständig ergänzen ließe. Der Inhalt zerfällt in folgende Kapitel: Geometrische Optik, Theorie der optischen Abbildung, optische Abbildung durch dünne Büschel nahe der Achse zentrierter Kugelflächen, Abbildung durch schiefe Elementarbüschel, Erweiterung der Abbildungsgrenzen, chromatische Abweichung, Prismen und Prismensysteme, Strahlenbegrenzung, Blendenwirkung bei der Abbildung einer Ebene, das Auge, die Lupe, das Mikroskop, das Fernrohr, Bestimmung der Konstanten optischer Instrumente von S. Czapski; die Blende als Mittel zur flächenhaften Darstellung eines Raumes, vergrößernde Projektionssysteme, Beleuchtungssysteme von O. Eppenstein; das Sehen, die photographischen Objektive, die Brillen von M. von Rohr; die Geschwindigkeit des Lichtes von F. Auerbach; Dioptrik in Medien mit kontinuierlich variablem Brechungsindex, Anomalien terrestrischer Strahlenbrechung von R. Straubel; astronomische und terrestrische Strahlenbrechung, Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre von A. Bemporad; Scintillation von K. Exner; Messung der Brechungsindizes von C. Pulfrich; normale und anomale

Dispersion, Temperaturkoëffizient und Einfluß der Zusammensetzung auf den Brechungsindex von F. F. Martens; Spektralanalyse von H. Kayser; Photometrie von E. Brodhun; Lumineszenz, chemische Wirkungen des Lichtes von A. Winkelmann; Photographie von R. Schüttauf; Interferenz des Lichtes von W. Feußner; Beugung des Lichtes von F. Pockels; Natur des Lichtes, Theorie des Lichtes für ruhende, für bewegte Medien, Doppelbrechung, Gesetze der Reflexion, der Absorption, Theorie der Dispersion, der Rotationsdispersion von P. Drude.

Man kann fragen, ob es nicht zweckmäßig gewesen wäre, die Beziehungen der strahlenden Energie zur Wärme in diesen Band aufzunehmen, wie ja auch die Beziehungen jener zur chemischen Energie und ähnliches daselbst Platz gefunden haben; es erscheint dem Ref. jedoch durchaus angebracht, daß in einem Handbuch der Wunsch nach streng systematischer Anordnung, wie sie in Lehrbüchern gewahrt werden muß, vor dem zweckmäßigen Bestreben, einzelne Bände nicht allzustark zu belasten, zurücktritt. Dann ist es gerechtfertigt, die Strahlungslehre in den Wärmeband, die Elektrooptik in den Teil „Elektrizität" etc. aufzunehmen, und nicht, wie es für Lehrbücher erwünscht ist, die Optik im engeren Sinn, die Strahlungsgesetze, Eigenschaften und Verhalten elektrischer Wellen und dergl. zu einem Abschnitt „Strahlende Energie" zusammenzufassen.

Die Leser unserer Zeitschrift werden besonderes Interesse an den photographischen, spektroskopischen, photometrischen und photochemischen Kapiteln haben; auf diese soll deshalb im folgenden kurz eingegangen werden.

M. von Rohr bespricht die photographischen Objektive (25 S.) in einem theoretischen und einem historischen Teil; im ersteren wird das Objektiv in seiner Eigenschaft als Sammellinse diskutiert; die Strahlenbegrenzung, der von dem Verf. in die Optik eingeführte zweckmäßige Begriff der (zur Mattscheibe konjugierten) „Einstellebene", die Ansprüche an die quantitativen Eigenschaften (Lichtstärke, Lichtverteilung im Gesichtsfeld) sowie die Leistungsfähigkeit in qualitativer Hinsicht (Schärfe, Winkeltreue, Achromasie) werden klar erörtert. Die historische Übersicht über die Entwicklung der Objektive ist durch charakteristische Skizzen erläutert, und umfaßt alle Systeme von dem Wollastonschen Meniskus an über Chevalier, Petzval bis zu den neuesten Konstruktionen von Dallmeyer, Steinheil, Zeiß, Görz, Voigtländer, Taylor u. a.

R. Schüttauf hat einen Grundriß der Photographie geliefert, welcher Theorie und Praxis der Negativ- und Positivprozesse, der Reproduktionsverfahren und der Farbenphotographie gründlich schildert. Es erscheint verständlich, daß der Verf. in Anbetracht der riesigen photographischen Literatur auf die sonst für ein Handbuch unerläßliche Zitierung der grundlegenden Arbeiten verzichtet und meist nur den Autor mit Jahreszahl im Text angegeben hat. Wenn aber von den sechs Zitaten unter dem Strich, die sich in den 55 Seiten finden, eine die Stassche Arbeit über die angeblichen verschiedenen Bromsilbermodifikationen und eine die Mansfieldsche Mitteilung bezeichnet, daß kurzes Sieden schneller

„reift“, als mehrstündiges Erwärmen auf 32—35°, so scheint das doch etwas willkürlich. Die Darstellungen selbst sind klar und frei von der in photographischen Büchern oft anzutreffenden epischen Breite. Dem Physiker dürften besonders die Kapitel über Sensibilisierung und über Sensitometrie wertvoll sein, die sich in einem eventuellen Nachtrag oder in einer Neuauflage mit Nutzen durch die Heranziehung der Arbeiten von von Hübl, Abney, Hurter und Driffield, Englisch u. a. erweitern lassen würden; großen Dank würde sich der Verf. ohne Frage auch durch Anfügung eines Kapitels über die für den Physiker besonders wichtigen photographischen Aufgaben (Registrierverfahren etc.) verdienen.

H. Kayser gibt eine vollständige, vortrefflich disponierte Übersicht über das Gesamtgebiet der Spektralanalyse (92 S.). Die Geschichte der Spektroskopie, die Hilfsmittel und Methoden zu Beobachtungen und Messungen werden ausführlich geschildert; die Natur der kontinuierlichen Spektren glühender fester Körper, der Bau der Linien- und Bandenspektren von Gasen finden eine gründliche Beschreibung. Zwei Kapitel beschäftigen sich mit der Theorie der Emission von Gasen, bezw. mit dem Dopplerschen Prinzip; zwei weitere mit der Absorption und deren Messung. Sehr erfreulicher Weise betont der Verf. hierbei die Notwendigkeit einer einheitlichen Nomenklatur; er zeigt, welche Verwirrung durch verschiedensinnige Anwendung der Bezeichnung „Extinktionskoëffizient“, durch verschiedenartige Benennung einer und derselben Größe etc. entstanden ist, und schlägt eine Anzahl von Bezeichnungen bezw. Definitionen vor. (Vor längerer Zeit hatte R. Luther [Z. phys. Chem. 33, 252, 1900] gegen die in einigen Büchern und Abhandlungen zu findende widersinnige Benennung des Verhältnisses „durchgehendes Licht : auffallendes Licht“ als „Extinktion“ anstatt „Transparenz“ oder „Durchsichtigkeit“ [„Durchlässigkeit“ nennt es H. Kayser] Front gemacht und eine Regelung der Angelegenheit durch die photographische Sektion der Naturforscherversammlung vorgeschlagen, die auch durch Einsetzung einer Kommission in Aachen [1900] angebahnt, aber — wohl infolge Abschaffung der selbständigen Abteilung für wissenschaftliche Photographie — nicht zustande gekommen ist.) Es wäre im höchsten Grade wünschenswert, daß nunmehr auf Grund der Kayserschen Vorschläge eine Einigung über diese wesentliche Frage herbeigeführt würde. — Den Beschluß des spektralanalytischen Abschnittes bildet ein Kapitel über das Sonnenspektrum. — Jeder Interessent wird aus den Ausführungen des Verf. sich für jegliche Art spektroskopischer Arbeiten Rat erholen können; eine ebenso reichhaltige wie sorgfältig ausgewählte Literaturzusammenstellung gestattet die schnelle Auffindung etwaiger nötiger eingehenderer Schilderungen.

S. Czapski diskutiert die Theorie der Prismen und Prismensysteme (26 S.); der Strahlengang im Prisma, die Abbildung durch Prismensysteme, die Eigenschaften der Spektren (Reinheit, Auflösung, Helligkeit) sowie die Konstruktion der Dispersionsprismen werden unter Zitierung der wichtigeren älteren und neueren Literatur gründlich erörtert.

E. Brodhun beschreibt nach einigen kurzen, die Definitionen der photometrischen Größen, sowie die Gesetze der Lichtausbreitung und

Lichtschwächung enthaltenden Abschnitten sehr ausführlich (36 S.) die Apparate und Methoden der Lichtmessung. Zunächst werden die Lichteinheiten und Vergleichslichtquellen einer kritischen Besprechung unterzogen; sodann gibt der Verf. eine gründliche Darstellung der isochromen Photometrie, wobei u. a. die Ermittelung der räumlichen Lichtverteilung und der mittleren sphärischen Leuchtkraft geschildert wird; hierauf folgt ein Kapitel über Spektrophotometrie und schließlich eine interessante Zusammenstellung der Methoden für heterochrome Vergleichung. Da wir zurzeit kein modernes Lehrbuch der Photometrie besitzen, werden Brodhuns Ausführungen Physikern und Beleuchtungstechnikern höchst willkommen sein.

A. Winkelmann behandelt in einem Abschnitt „Lumineszenz" (29 S.) die allaktine Strahlung (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Thermo-, Tribo-, Kristallo-, Chemi- und Elektrolumineszenz). Die Beobachtungsmethoden und die wichtigeren Ergebnisse auf diesem für theoretische Behandlung schwer zugänglichen Gebiet sind mit Sorgfalt geschildert. (Die auf S. 807 beschriebene Vernichtung der Phosphoreszenz durch Druck wurde, soviel dem Ref. bekannt ist, zuerst von P. Waentig, Z. f. phys. Chem. 44, 499, 1903, beobachtet.)

A. Winkelmann hat ferner eine kurze Zusammenstellung (9 S.) über die chemischen Wirkungen des Lichtes gegeben, welche vornehmlich die klassischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe über die photochemische Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, sowie die Arbeit Pringsheims über photochemische Induktion behandelt. Es wäre zu wünschen, daß der ausführliche Hinweis auf die exakten Arbeits- und Rechnungsmethoden von Bunsen und Roscoe bei allen Photochemikern Beachtung fände; dann wäre zu hoffen, daß die Photochemie allmählich den anderen physikochemischen Gebieten ebenbürtig würde, wovon sie jetzt allerdings noch recht weit entfernt ist. Bedauerlicherweise sind seit den Arbeiten von Wittwer, von Bunsen und Roscoe und von Pringsheim nur ganz wenige photochemische Untersuchungen (z. B. von Eder, Roloff, Lemoine, Bodenstein, Luggin, Luther, Wildermann, Bredig, Scholl) erschienen, die als wirklich exakt gelten können; fast alle übrigen sind weit mehr beschreibenden als messenden Charakters.

Die anderen Abschnitte liegen meist außerhalb der Interessensphäre unserer Leser; es mag deshalb dem Berichterstatter, der vielen dieser Kapitel gegenüber auch völlig inkompetent ist, gestattet sein, sich auf die oben geschehene Titelangabe zu beschränken. Daß die Neuauflage von Winkelmanns Handbuch von allen Seiten, nicht nur im Kreise der Physiker, sondern auch bei Chemikern, Technikern u. a., aufs freudigste begrüßt worden ist, braucht nicht hervorgehoben zu werden; welch dringendes Bedürfnis zu einer neuen Bearbeitung vorlag, ist jedem Lehrer und jedermann, der sich selbständig mit der Bearbeitung physikalischer Fragen beschäftigt, wohlbekannt. Welche Arbeit in den einzelnen Abschnitten steckt, wird allerdings nur derjenige richtig zu würdigen wissen, der selbst eine Literatursichtung vorgenommen hat.

Winkelmanns Handbuch steht in seiner Art einzig da in der gesamten Weltliteratur; wo praktische oder theoretische Physik getrieben wird, ist es ein unentbehrlicher Ratgeber. Daß die Ausstattung des Werkes, Druck und Abbildungen vortrefflich, die Preise der einzelnen Teile dabei niedrig sind, möchte der Ref. noch besonders betonen.

Karl Schaum.

Karl Mack, Physikalische Hypothesen und ihre Wandlungen. Akademische Festrede, Hohenheim 19. XI. 1904. kl. 8°. 39 S. Leipzig, 1905, Johann Ambrosius Barth. M. 1.—.

Der Wert von Hypothesen wird bekanntlich recht verschieden eingeschätzt; während Energetiker und Phänomenologen strengster Richtung die Hypothese allerhöchstens als Hilfsmittel zur Systematik zulassen wollen, erblicken die Kinetiker in ihr ein unabweisbares Postulat unseres Kausalitätsbedürfnisses. Mag man der einen oder der anderen Anschauung huldigen, man wird die klaren Darstellungen des Verf. mit Interesse verfolgen und daraus ersehen, welch heuristischer Wert den physikalischen Hypothesen innewohnt, und wie oft eine solche die „Vorstufe des Gesetzes“ (Helmholtz) gebildet hat. Die im Anhang beigefügten Anmerkungen enthalten viel Interessantes; man wird angesichts der neueren Ergebnisse auf dem Gebiet der Elektronik dem Verf. beipflichten, wenn er im Gegensatz zu Poincaré annimmt, daß die Natur in ihren Grundmechanismen kompliziert ist. Karl Schaum.

Auguste et Louis Lumière, Revue Trimestrielle des Travaux des Recherches effectués dans les Lab. Phot. dir. par A. et L. Lumière. Fasc. IV et V. Lyon, 1905, 1906.

Zusammenstellung einer Reihe von Experimentaluntersuchungen über photographische Prozesse. Karl Schaum.

Hugo Hinterberger, VI. Jahresbericht über die Tätigkeit des Privat-Laboratoriums für wissenschaftliche Photographie. Wien, 1906, Selbstverlag des Universitätslehrers H. Hinterberger.

Das 31 S. starke, mit vortrefflichen Reproduktionen versehene Heft enthält außer dem Bericht über die Tätigkeit der genannten Anstalt im Jahre 1905 einen Aufsatz des Verf. über Dreifarben-Mikrophotographie.

Karl Schaum.

Wiener Mitteilungen photographischen Inhalts, XI. Jahrg., herausgeg. von R. Lechner (W. Müller), Wien I.

Die Lechnersche Zeitschrift erscheint von 1906 an in wesentlich erweiterter Form. Das vorliegende Januarheft enthält Mitteilungen von v. Hübl, Hauberrisser u. a. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 3.

Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen.

Von Emanuel Goldberg.

(Mit 17 Figuren.)

Teil I.

Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte.

Einleitung.

Luther und Weigert[1]) haben neuerdings als Basis für photochemische Kinetik die Regel aufgestellt, daß die Geschwindigkeit photochemischer Vorgänge der pro Zeiteinheit chemisch absorbierten Lichtmenge proportional ist. Diese Regel kann man auch so ausdrücken, daß lichtempfindliche Stoffe sich an photochemischen Reaktionen stets mit der Ordnung gleich 1 beteiligen. Alle empirisch untersuchten Vorgänge folgen dieser Regel. Die einzige Ausnahme bildet der von Slator[2]) untersuchte Fall, nämlich die Addition von Chlor zu Benzol. Wie Slator gefunden hatte, ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion dem Quadrate der Chlorkonzentration direkt proportional. Das könnte aber nur dann der Fall sein, wenn die Reaktion zweiter Ordnung im Bezug auf Chlor ist und einen Ausnahmefall aus der oben erwähnten Regel bildet oder wenn die Absorptionsgesetze von Beer-Lambert in ihrer einfachen Gestalt keine Gültigkeit haben, d. h. wenn die Lichtabsorption proportional dem Quadrate der Chlorkonzentration ist.

Außerdem ist diese Reaktion noch in einer anderen Hinsicht interessant. Wie ich nämlich seinerzeit[3]) gezeigt habe, ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit aller bisher untersuchten Lichtreaktionen weit kleiner, als der Temperaturkoeffizient der anaktinischen[4]) Reaktionen. Der Temperaturkoeffizient

1) Luther und Weigert, Zeitschr. phys. Chem. **53.** p. 4.

2) Slator, Zeitschr. phys. Chem. **45.** p. 5.

3) Goldberg, Z. phys. Chem. **41.** p. 1.

4) Als anaktinisch bezeichne ich im folgenden solche Reaktionen, die im Dunkeln, also ohne Gegenwart von Licht vor sich gehen.

$\frac{K_{T+10}}{K_T}$ der photochemischen Reaktionen ist im Durchschnitt gleich 1,1 gegen 2,5 bis 3,5 bei anaktinischen Reaktionen. Nun hat Slator[1]) gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte stark mit der Temperatur wächst und zwar hat der Temperaturkoeffizient $\frac{K_{T+10}}{K_T}$ dieser Reaktion den Wert 1,5. Die Reaktion zwischen Chlor und Benzol bildet also auch in dieser Hinsicht einen einzigen Ausnahmefall.

Da Slators Versuche nur einen vorläufigen Charakter tragen und zudem seine Meßmethode die Gültigkeit der Beer-Lambertschen Gesetze involviert, so war eine ausführliche Untersuchung erwünscht.

Ich habe daher auf Anregung des Herrn Prof. Dr. R. Luther die Wiederholung des photochemischen Teiles der Arbeit von Slator vorgenommen, um speziell die Absorptionsverhältnisse und die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu studieren. Außerdem hoffte ich durch vergleichende Versuche mit anderen Stoffen, als Benzol, allgemeine Regelmäßigkeiten bei photochemischen Chlorierungen auffinden zu können.

Literaturzusammenstellung.

Die Literatur über die Chlorierungen im Lichte ist sehr umfangreich. Ohne Vollständigkeit zu beanspruchen, will ich hier nur diejenigen Arbeiten erwähnen, welche für die Erklärung der weiter mitgeteilten Versuchsergebnisse von Wichtigkeit sind.

Chlor wirkt auf alle möglichen organischen Stoffe im Lichte substituierend oder addierend ein; von diesen Reaktionen will ich nur die folgenden nennen: Chlor reagiert im Lichte mit Benzol,[2]) Toluol,[3]) Xylol,[4]) Mesitylen,[4]) Äthylbenzol,[4]) Sulfobenzid,[5]) Chlorbenzol,[6]) Essigsäure,[7]) Methan,[8]) Kohlenwasser-

---

1) Slator, l. c. p. 546.

2) Faraday, Annal. chim. phys. [2] **30.** 274; Mitscherlich, Pogg. Ann. **35.** 170.

3) Schramm, Berl. Ber. **18.** 608.

4) Radziewanowski und Schramm, Berichte d. Akad. d. Wissensch. Krakau. 1898. 61.

5) Matthews, Journ. Chem. Soc. **61.** 108.

6) Jungfleisch Zeitsch. f. Ch. 1868. 486.

7) Dumas, Ann. Chim. Phys. **73.** 75; Journ. prakt. Chem. **17.** 202.

8) Hofmann, Lieb. Ann. **102.** 1.

stoffen der Reihen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2},[1]) Alkohol,[2]) Methyläther[3]) usw. usw.

Von den anorganischen Reaktionen im Lichte sind seit sehr langer Zeit die zwischen Chlor und Wasserstoff,[4]) Chlor und Wasser, Chlor und Kohlenoxyd bekannt, resp. quantitativ untersucht.[5]) An der ersteren dieser Reaktionen sind alle photochemischen Gesetze entdeckt und geprüft worden.

Von den oben erwähnten organischen Reaktionen ist nur die Addition von Chlor zu Benzol quantitativ von Slator untersucht worden. Über die Addition von Chlor zu Benzol finden sich in der Literatur folgende Angaben: Chlor kann man in zweierlei Weise zu Benzol addieren, entweder direkt im Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur[6]) oder ohne Mitwirkung von Sonnenlicht unter Verwendung von siedendem Benzol.[7])

Wie weiter unten gezeigt werden wird, sind diese beiden Methoden identisch, d. h. es handelt sich in beiden Fällen um eine photochemische Reaktion, nur wird durch Anwesenheit von siedendem Benzol die photochemische Empfindlichkeit so weit erhöht, daß die übliche Laboratoriumsbeleuchtung ausreicht. Die Gründe für diese Empfindlichkeitssteigerung werden ausführlich in dieser Arbeit besprochen.

Außerdem existiert noch eine dritte Darstellungsmethode: Chlor wird addiert durch Benzol beim Durchleiten im Dunkeln von Chlor in eine 1 $^0/_0$ Natronlösung, über der etwas Benzol geschichtet ist.[8]) Wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, geht diese Reaktion tatsächlich auch in absoluter Dunkelheit vollkommen glatt vor sich. Über den Mechanismus dieser Reaktion lassen sich zurzeit nur Vermutungen anstellen (vergl. Seite 94). Die Addition von Chlor zu Benzol im Lichte geht verhältnismäßig glatt vor sich; es bilden sich dabei gleichzeitig α- und β-Benzolhexachloride; über die Mengenverhältnisse dieser beiden Verbindungen fehlen nähere An-

1) Römer, Lieb. Ann. **233.** p. 172.

2) Schmidt, Journ. pr. Chem. [2]. **19.** 393.

3) Cahour, C. R. **23.** p. 1070, 1846.

4) Eine vollständige Literaturzusammenstellung findet sich bei Mellor, Journ. Chem. Soc. **79.** p. 216.

5) Mehr qualitativ ist ferner von Cordier, Monatsh. für Chemie. **21.** p. 660. 1900 die Photochemie der Einwirkung von Chlor auf Silber und Kupfer studiert.

6) Faraday, Mitscherlich l. c.

7) Lesimple, Lieb. Ann. **137.** p. 123.

8) Slator, l. c. ferner eigene Versuche.

gaben; die Bildung von Substitutionsprodukten geht ohne Gegenwart von Katalysatoren im Lichte nahezu gar nicht vor sich und die Spur der bei der Lichtreaktion sich bildenden Salzsäure ist wohl nur auf eine ganz geringe Verunreinigung der Flüssigkeit durch einen Katalysator zu schieben.[1])

Die Reaktion zwischen Chlor und Benzol gehört zu den relativ wenigen, die so lichtempfindlich sind, daß sie eine Verwendung von künstlichem Lichte (Bogenlicht, Uviollicht) gestattet. Dies ist selbstverständlich für eine quantitative Untersuchung von großem Wert.

Technische Ausführung der Versuche.

Meine Aufgabe bestand, wie schon erwähnt, darin, unter möglichst definierten Licht- und Konzentrationsverhältnissen den Verlauf der Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte zu studieren.

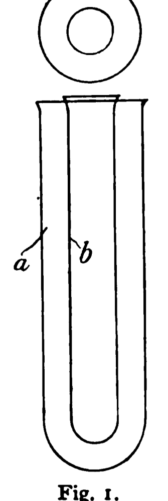


Fig. 1.

Da es von vornherein nicht ausgeschlossen war, daß die von Slator gefundenen Ergebnisse in prinzipiellen Fehlern der Slatorschen Untersuchungsmethode begründet waren, so wurde eine ganz besondere Sorgfalt angewandt, um solche Fehler auszuschließen.

Die Untersuchungen von Slator waren zum Teil in dünnen Glasröhren ausgeführt. Gegen die Anwendung solcher Gefäße spricht in erster Linie folgender Grund. In solchen runden Gefäßen lassen sich gar keine quantitativen Absorptionsversuche ausführen und gerade auf solche sollte in erster Linie die Aufmerksamkeit gerichtet werden. Die Verteilung des Lichtes in solchen dünnen Röhren ist eine ganz eigentümliche und kann sogar zu eigenartigen Komplikationen Anlaß geben. So z. B. zeigt ein einfacher Versuch, daß bei Verwendung konzentrischer Röhren (Fig. 1) unter Umständen die Reaktionsgeschwindigkeit im äußeren Gefäß *a* kleiner ist, als im inneren *b*, trotzdem scheinbar die Lichtstärke größer im äußeren Gefäße sein sollte.

Dieses etwas paradoxe Ergebnis erklärt sich durch Konzentrierung des Lichtes infolge der Brechung des Lichtes beim Eintritt in das äußere Gefäß.

Weiterhin habe ich eine besondere Sorgfalt auf gutes Durchrühren des Reaktionsgemisches verwandt, da die entstehende Benzol-

1) Matthews, Journ. Chem. Soc. **59**. p. 166.

hexachloridlösung ein viel größeres spezifisches Gewicht hat, als Benzol, und daher beim Belichten einer Chlorlösung im Benzol in Schlieren zu Boden sinkt und sich dort als farblose Lösung ansammelt. Hierdurch wird die dem Lichte ausgesetzte Fläche des chlorhaltigen Gemenges verringert.

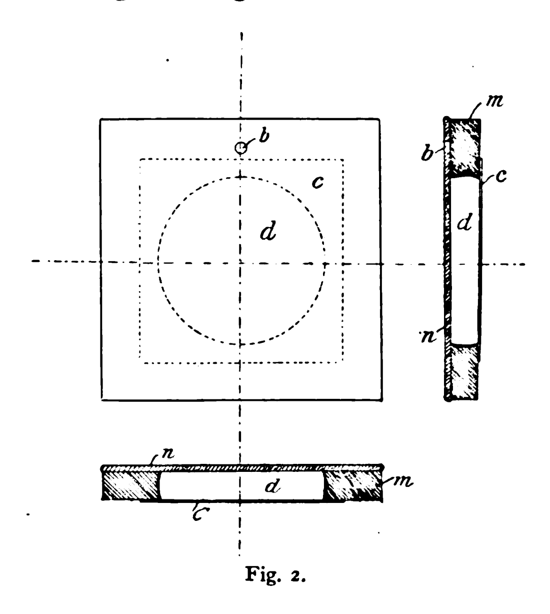


Fig. 2.

So sind die Bedingungen für ein Reaktionsgefäß im vorliegenden Falle die folgenden:

Vollkommene Luftdichtigkeit,
Planparallelität,
Einrichtung zum Durchrühren,
Stirnwände aus Quarz oder möglichst dünnem Glas.

Nach vielen Versuchen bin ich zu der folgenden Form dieser Gefäße gelangt, welche sich auch vollkommen bewährt hat. Die Gefäße bestehen aus einer dicken Spiegelglasplatte *m* (Dicke ca. 6—8 mm), welche in der Mitte eine große runde Durchbohrung (ca. 60—70 mm Durchmesser) hat (Fig. 2 *d*). An diese Spiegelglasplatte ist von einer Seite eine ganz dünne (0,8 mm) Glasplatte *c* an den Bändern gekittet. Durch diese Stirnplatte erfolgt die Belichtung. Von der Rückseite wird auf die Spiegelglasplatte eine dickere (2—3 mm) Platte *n* ebenfalls aus Spiegelglas aufgeschoben. Hierdurch resultiert ein innerer Hohlraum *d* von ca. 20—25 ccm. Diese verschiebbare Rückwand *n* trägt ein kleines Loch *b*, so daß bei

geeigneter Lage dieser Platte *n* eine Kommunikation mit dem inneren Raume möglich wird.

Das Gefäß kann in der in Fig. 3 skizzierten Lage gefüllt (*A*) und entleert (*B*) werden. Nachdem das Gefäß gefüllt ist, wird die rückwärtige Platte *n* ein Stück weitergeschoben, wodurch die in der großen Durchbohrung *d* befindliche Flüssigkeit von der Luft abgeschlossen wird. Die Rückwand hält durch Kapillarkraft ohne jede Verkittung so gut, daß auch nach mehreren Stunden kaum ein Kubikzentimeter Luft in das Gefäß eindringt. Zum Entleeren legt man das Gefäß so, daß das kleine Loch *b* in der Rückwand nach unten kommt, schiebt die dünne Glasplatte *n* ein Stück nach oben und nimmt mit der Pipette die nötige Menge der Flüssigkeit heraus.

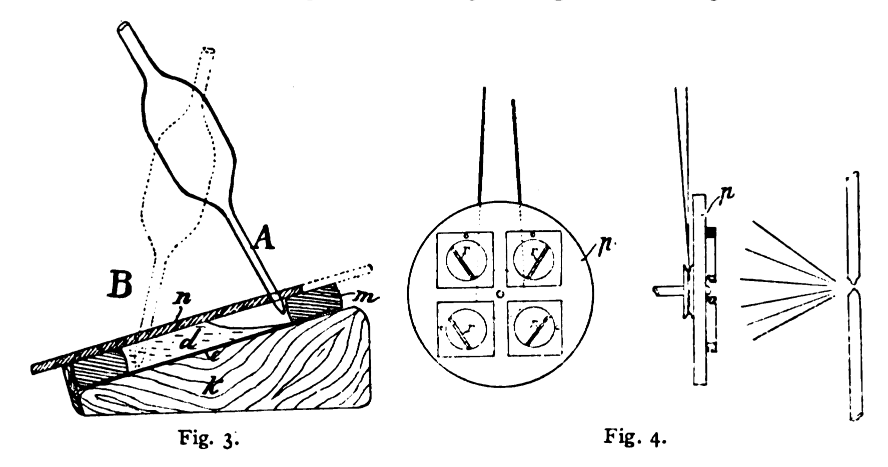


Fig. 3. Fig. 4.

Beim Einfüllen und Entleeren müssen die Gefäße auf einer schwach geneigten Unterlage *K* liegen.[1])

Bei der Belichtung werden die Gefäße auf einer großen Holzscheibe *p* (Fig. 4) befestigt, welche vor der Lichtquelle aufgestellt und durch ein Elektromotor in dauernde langsame Rotation versetzt wird.

Das Durchmischen der Flüssigkeit wird durch ein Glasstäbchen *r* (Fig. 4) besorgt, welches vor dem Anlegen der Rückwand in das Gefäß hereingelegt wird und welches beim Rotieren der Gefäße seine Lage immerwährend ändert und dadurch die Flüssigkeit dauernd

1) Die beschriebenen Gefäße können auch für wässerige Lösungen verwandt werden, wie es auch bei den im zweiten Teile beschriebenen Versuchen geschehen ist. Doch reichte die Kapillarkraft zum Festhalten der Gefäße nicht mehr aus, so daß dieselben außerdem durch Gummiringe zusammengehalten wurden.

durchmischt. Das Rotieren der Gefäße auf einer solchen Scheibe hat den großen Vorteil, daß bei Anwendung einer punktförmigen (Bogenlicht) oder linienförmigen (Uviollampe) Lichtquelle die durchschnittliche Lichtstärke in allen Gefäßen die gleiche ist, was zu vergleichenden Versuchen unbedingt notwendig ist.

Von den bekannten im Handel befindlichen (Leybold'schen) zusammengekitteten Gefäßen haben die beschriebenen den großen Vorzug, daß sie sich ohne weiteres auseinandernehmen und reinigen lassen, was bei zusammengekitteten Gefäßen unmöglich ist. Weiterhin lassen sich die neuen Gefäße rotieren und sind sehr billig und gleichmäßig herzustellen, was bei vergleichenden Versuchen, wo immer eine ganze Reihe von Gefäßen nötig ist, von großem Vorteil ist.

Was die Luftdichtigkeit der Gefäße anbetrifft, so war sie so groß, daß eine Konzentrationsänderung der Lösung durch Verdampfung des Benzols oder Verflüchtigung des Chlors so gut wie ausgeschlossen war. Jedoch hielt kein Gefäß absolut dicht und schon infolge der Temperaturveränderungen sickerte ganz langsam Flüssigkeit heraus, wobei von oben Luft eintrat. Doch da die Luftblase auch nach Stunden höchstens 1 ccm groß war, so schien ein Einfluß von dieser Seite ausgeschlossen. Wie sich später herausgestellt hat, spielt gerade diese eintretende Luft eine große Rolle.

Als Lichtquelle wurde in den allermeisten Versuchen eine Differentialbogenlampe von 50 Volt und 10 Ampère, in einigen Versuchen eine Uviollampe von Schott mit einer Stromstärke von $2^1/_2$ Ampère benutzt.

Zur Bereitung der Lösungen wurde Kahlbaum'sches „thiophenfreies" Benzol verwandt, welches kurz vorher über metallischem Natrium destilliert und über trockenem Chlorcalcium aufbewahrt wurde. Auf die Trockenheit des Benzols wurde ganz besondere Sorgfalt angewandt, da schon bei Gegenwart von Spuren von Wasser das im Lichte gebildete Benzolhexachlorid das Entstehen einer trüben Emulsion verursacht.[1]) Das Chlor wurde aus Kaliumbichromat und Salzsäure gewonnen, durch zwei Waschflaschen mit Wasser, eine Chlorcalciumröhre und zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure durchgeleitet und im Benzol im Dunkeln gelöst.

Die so hergestellte Lösung wurde direkt aus der Aufbewah-

---

1) Übrigens zeigten spätere Versuche, daß ein Überschuß von Wasser auf die Reaktion keinen Einfluß hat.

rungsflasche, die wie eine Spritzflasche eingerichtet war, in die oben beschriebenen Belichtungsgefäße bei gelbem Lichte eingefüllt.

Wegen der Flüchtigkeit des Chlors konnte der Reaktionsverlauf nicht durch sukzessive Analysen der Flüssigkeit in einem einzigen Gefäß studiert werden, sondern es mußte für jede Titration ein besonderes Gefäß belichtet werden. Auf die Gleichheit verschiedener Gefäße wurde besondere Sorgfalt angewandt und bei parallelen Versuchen die Gefäße vertauscht.[1])

Zur Analyse wurde aus den Gefäßen eine bestimmte Menge der Flüssigkeit herausgenommen mittels einer Pipette von Jakowkin,[2]) welche sich vorzüglich bewährt hat. Die Flüssigkeit wurde in eine Stöpselflasche einpipettiert, mit $^1/_2$ normalem Jodkalium und kleiner Menge von Salzsäure versetzt und unter starkem Schütteln mit ca. $^1/_{20}$ n. Natriumthiosulfatlösung titriert. Zur Bestimmung des Endpunktes der Titration brauchte man keine Stärke anwenden, da schon eine Spur von Jod dem Benzol eine genügende Färbung erteilt.[3])

Um genügende Konstanz der Bogenlampe zu erzielen, habe ich sie immer wenigstens eine halbe Stunde vor dem Anfange des Versuchs angezündet und immer gewartet, bis die Stromstärke auf ihren konstanten Wert von $8^1/_2$ Ampère gesunken war. Einzelne Reihen von Versuchen wurden zur besseren Vergleichbarkeit, soweit es möglich war, mit Chlorlösungen, welche mit demselben Chlor bereitet waren und mit denselben Bogenlampenkohlen ausgeführt.

Vorläufige Versuche.

Schon bei den ersten Versuchen stieß ich auf große Schwierigkeiten. Bei gleichzeitiger Belichtung einiger Gefäße in ganz denselben Bedingungen konnte ich nicht immer gleiche Endtiter erhalten. Bald erhielt ich ziemlich gute Übereinstimmung der verschiedenen Gefäße untereinander, bald zeigten aber dieselben Gefäße bei scheinbar ganz denselben Bedingungen verschiedene Endtiter.

Die Ursache dieser mangelhaften Reproduzierbarkeit konnte in

1) Dabei stellten sich viel später bei Durchsicht des umfangreichen Versuchsmaterials gewisse Regelmäßigkeiten heraus, in dem Sinne, daß nämlich eine bestimmte Kombination von Hohlkörper und Rückwand stets dieselben Abweichungen ergab.

2) Jakowkin, Zeitschr. phys. Chem. **29.** p. 626.

3) Schwezow, Zeitschr. anal. Chem. **44.** p. 85.

der Inkonstanz der aktiven Lichtstrahlen liegen. Es wurden deshalb verschiedene Lichtquellen (Tageslicht, Bogenlampe, Uviollicht) ausprobiert.

Wegen der oben (Seite 63) erwähnten Wirkung alkalischer Lösungen auf die Benzolhexachloridbildung schien ein Einfluß des Wasserglaszinkoxydkittes nicht ausgeschlossen. Es wurden daher nacheinander verschiedene Kitte systematisch verglichen (Gelatine, Fischleim, Gummi, Paraffin $+ P_2O_5$, Wasserglas $+ ZnO$ usw.) ohne positives Resultat.

Da ferner eine verschiedene selektive Absorption der einzelnen vorderen Glasplatten nicht ausgeschlossen war, so wurden auch diese systematisch variiert, indes ergaben sich auch hier keinerlei Fingerzeige für die mangelhafte Reproduzierbarkeit.

Ebenso erfolglos wurde der Einfluß der Darstellungsmethoden von Chlor, der Anwesenheit von Wasser und Salzsäure, der Erwärmung der Gefäße durch Lichtstrahlen untersucht.

Nach all diesen vergeblichen Bemühungen, die unbekannten Störungen zu eliminieren, blieb mir nichts anderes übrig, als jeden Versuch doppelt oder dreifach auszuführen und nur wenn beide resp. alle drei Versuche gleiche Resultate ergaben, die gefundenen Zahlen als reell anzusehen.

Aber auch die so gefundenen Zahlen lagen weit ab von dem, was ich erwartet habe, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden wird

Der Verlauf der Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte.

Die Kurven, welche den Verlauf der Reaktion darstellen, haben ein unerwartetes Aussehen, wie die Fig. 5 zeigt.

In der Tabelle 1, deren Zahlen zur Konstruktion der Kurven der Fig. 5 gedient haben, ist in der Kolumne t die verflossene Zeit in Minuten, in der Kolumne C_t die Konzentration in Millimolen pro Liter angegeben.

Tabelle 1.

t	C_t	C_t	C_t	C_t	C_t
0	85,0	61,8	45,6	33,1	19,0
20	71,3	51,1	35,4	24,5	13,6
40	58,5	40,3	25,6	17,2	10,1
60	33,0	25,4	17,9	11,4	7,3
80	4,4	1,9	3,1	5,8	5,1

In der Fig. 5 ist C_T als Funktion von t dargestellt. Schon der Anblick dieser Kurve zeigt, daß der Reaktionsverlauf nicht mit Hilfe der üblichen photochemischen Gesetze dargestellt werden kann.

Noch schärfer tritt das in den Fig. 6 und 7 hervor, wo die Geschwindigkeit $\frac{dC}{dt}$ als Funktion von t (Fig. 6) und C_T (Fig. 7) verzeichnet ist. Man sieht sofort, daß die Geschwindigkeit keine eindeutige Funktion der Chlorkonzentration ist, sondern von dem Anfangsgehalte des Chlors abhängt. Während bei kleinen Anfangskonzentrationen die Geschwindigkeit mit sinkender Chlorkonzentration

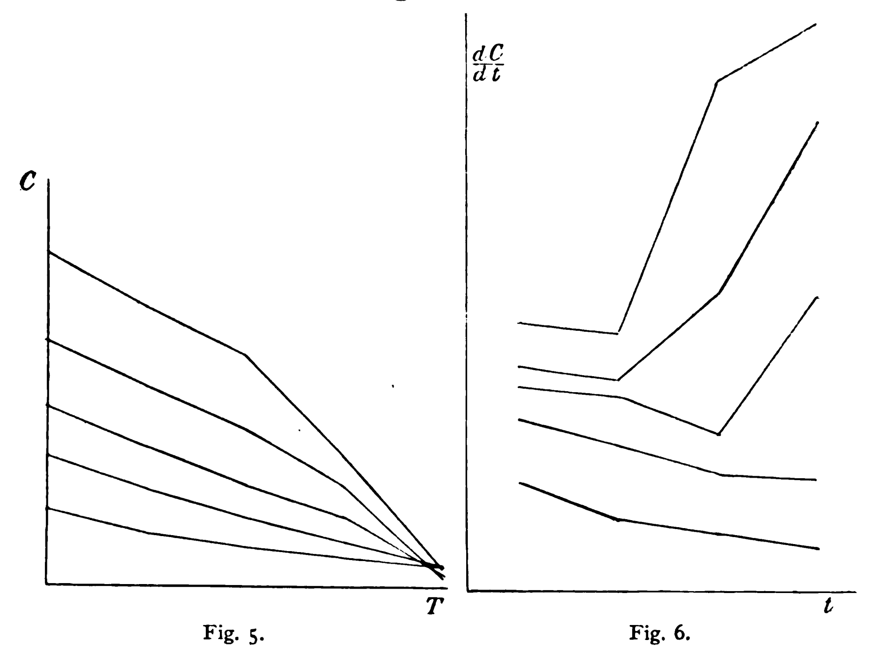


Fig. 5. Fig. 6.

sinkt, ist ein gerade umgekehrtes Verhalten bei hohen Chlorkonzentrationen zu bemerken. Die Geschwindigkeit nimmt dabei bei sinkender Chlorkonzentration zu.

Um zu sehen, ob diese Regelmäßigkeit tatsächlich vorhanden ist, machte ich einige Versuche bei noch höheren Anfangskonzentrationen des Chlors. Diese Versuche zeigten eine besonders schlechte Reproduzierbarkeit. Indes ergab sich aus vielen Versuchen, daß die Erscheinung der Selbstbeschleunigung in noch erhöhtem Maße auftritt.

Die Reaktion schien in zwei Stufen zu verlaufen: in der ersten Stufe ging die Reaktion langsam vor sich, bis zu einem gewissen

Zeitpunkte, wo mit einem Male die Geschwindigkeit sich so stark vergrößerte, daß die ganze Chlormenge in einer sehr kurzen Zeit in die Reaktion eintrat. Einfach mit dem Auge ließ sich die Entfärbung der Flüssigkeit erfolgen. Die Kurve des Reaktionsverlaufs hatte annähernd die Form der Fig. 8.

Da, wie erwähnt, diese Erscheinung sehr schlecht reduzierbar war, so versuchte ich mich auf eine andere Weise von den Verschiedenheiten der einzelnen Gefäße frei zu machen. Es wurde die plötzliche Entfärbung photographisch verfolgt. Ein Streifen photo-

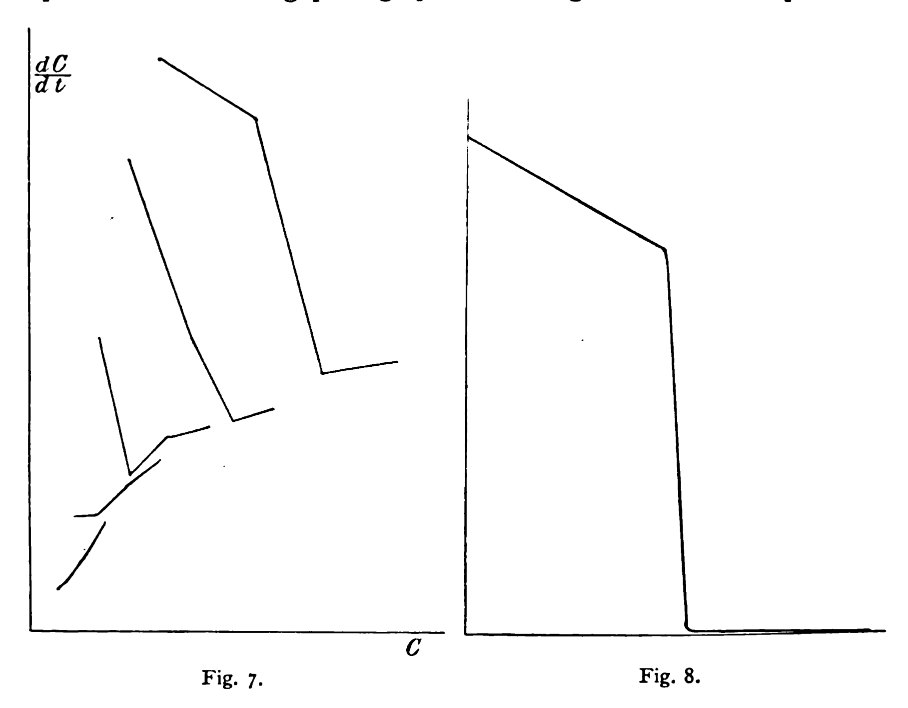


Fig. 7. Fig. 8.

graphischen Papiers wurde hinter der Küvette gelegt und jede Minute ein Stück weitergeschoben. Der Streifen hatte nach Beendigung des Versuchs folgendes Aussehen (Fig. 9):

In den ersten Minuten wurde das Licht vollkommen verschluckt, das Papier blieb beinahe weiß, bis zu einem gewissen Zeitpunkte, wo im Verlaufe von zwei Minuten eine gänzliche Aufhellung eintrat und das Papier sich sehr stark bräunte. Von diesem Moment blieb die Bräunung konstant.

Diese Methode wurde noch in der Weise verbessert, daß anstatt der aktinometrischen Messung des Gesamtlichtes eine spektro-

photographische Messung vorgenommen wurde. Zu diesem Zwecke wurde eins von den oben beschriebenen Reaktionsgefäßen mit der

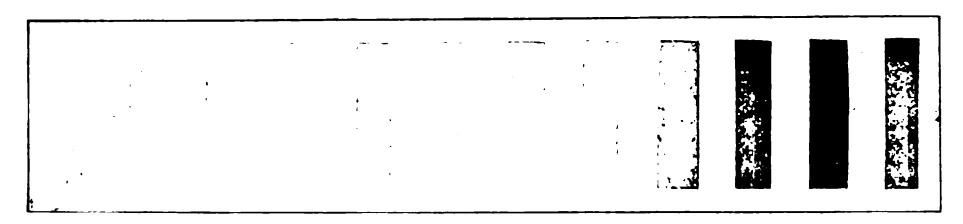


Fig. 9.

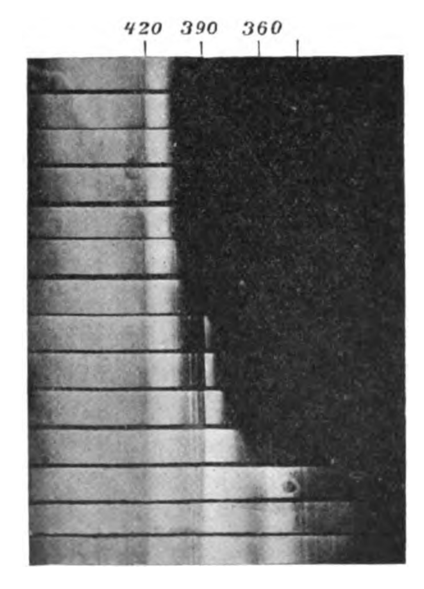


Fig. 10.

Flüssigkeit gefüllt, so aufgestellt, daß es zwischen der Bogenlampe und dem Spalt des Spektrophotographen sich befand. Während die Reaktion zwischen Chlor und Benzol im dauernd rotierenden Gefäß vor sich ging, machte ich fortwährende photographische Aufnahmen der Absorptionsspektra. Wie die photographischen Aufnahmen in der Fig. 10 zeigen, war das Absorptionsband während der ersten Stufe der Reaktion sehr lang und erstreckte sich von λ 410 bis nach dem ultravioletten Ende. Bei der Fortschreitung der Reaktion zog sich das Absorptionsband in einem bestimmten Moment sehr schnell nach dem ultravioletten Ende zusammen und verschwand endlich aus dem Bereiche des Spektrographen. Diese Spektrographien deuten auch auf eine Reaktionskurve, wie sie in der Fig. 8 gezeichnet ist.

Untersuchung der Störungen im Reaktionsverlaufe.

a) Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches.

Die oben erwähnte rätselhafte Erscheinung konnte eventuell in der stärkeren Erwärmung der Flüssigkeit durch die stärkere Absorption der konzentrierteren Lösung ihren Grund haben.

Slator[1]) hatte nämlich bei seiner Untersuchung gefunden, daß die Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte einen auffallend großen Temperaturkoeffizienten im Vergleich mit anderen photochemischen Reaktionen hatte. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion betrug nach Slator $\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1{,}5$.

Da die oben beschriebenen Versuche bei der elektrischen Bogenlampe, die eine ziemlich beträchtliche Wärmestrahlung besitzt, ausgeführt waren, und da die Verwendung eines Thermostaten infolge technischer Schwierigkeiten ausgeschlossen war, so schien es von vornherein wahrscheinlich, daß die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Stufe der Reaktion durch eine Temperatursteigerung verursacht wurde. Zur Ermittelung dieser Temperatursteigerung wurde in einem der Gefäße anstatt des Glasstäbchens zum Durchmischen der Flüssigkeit ein 4 cm langes Thermometer nach Anschütz eingeschlossen, um die Temperatur während der Reaktion zu verfolgen. Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Temperatursteigerung in keinem Falle so groß war, daß man durch dieselbe die geschilderten Abweichungen erklären könnte. Doch habe ich bei allen weiteren Versuchen einen Filter für Wärmestrahlen angewandt, welcher aus einer planparallelen mit Wasser gefüllten Glasküvette bestand, die in den Gang der Strahlen der Bogenlampe eingeschaltet war. Wie die Tabelle 2 zeigt, war dann die Temperatursteigerung viel kleiner:

Tabelle 2.

Entfernung des Reaktionsgefäßes von der Bogenlampe ca. 35 cm.
Wärmefilter: Wasserschicht von 11 mm Dicke.

	ohne Wasserfilter	mit Wasserfilter
Anfangstemperatur	22°	20°
Temperatur nach einer Belichtungsdauer von 40 Minuten	27°	22°

Da aber auch durch Verwendung eines Wärmefilters der charakteristische Verlauf der Reaktion nicht geändert wurde, so mußte die Ursache in chemischen Eigentümlichkeiten gesucht werden.

Am nächsten lag die Untersuchung der Einwirkung der Reaktionsprodukte.

1) Slator, l. c. p. 546.

b) Einfluß der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionsprodukte könnten den Reaktionsverlauf in der Weise optisch beeinflussen, daß sie irgendwie die Absorption des Lichtes in dem System verändern. Dies wurde durch eine einfache spektrophotographische Untersuchung geprüft. Es erwies sich, daß die Reaktionsprodukte keine Absorptionsbanden haben, sondern daß die Benzolchlorlösung nach der Reaktion nicht mehr Licht absorbiert, als reines Benzol. In der Fig. 11 sind die Absorptionsspektra des leeren Reaktionsgefäßes (2), des reinen Benzols in diesem Gefäß (3), des durchreagierten Gemisches (4), einer $^1/_6$-normalen Lösung von Chlor in Benzol vor der Reaktion (5) und das reine Spektrum der

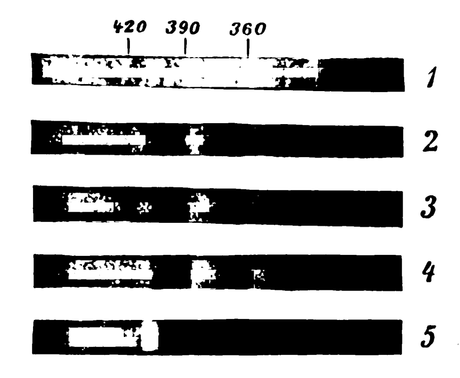


Fig. 11.

elektrischen Bogenlampe (1) photographisch abgebildet. Es ist aus diesen Aufnahmen direkt zu ersehen, daß, während eine $^1/_6\,n$ Chlorlösung das ganze ultraviolette Licht bis zur Wellenlänge λ 410 verschluckt[1]), das durchreagierte Gemisch, ebenso wie das reine Benzol alles Licht, welches durch die Glasstirnwände des Reaktionsgefäßes durchgeht, auch hindurchläßt.

Nun war es noch zu prüfen, ob die Reaktionsprodukte einen rein chemischen Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurde eine konzentrierte Chlorlösung in Benzol (ca. $^1/_2\,n$) so lange belichtet, bis das ganze Chlor verschwunden war und dann eine bestimmte Menge von diesem durchreagierten Gemisch zu einer frischen Chlorlösung zugesetzt. Ebensolch eine

1) Da ich Absorptionsküvetten aus Glas gebraucht habe, so erstreckte sich der ultraviolette Teil meiner Spektrographien nur bis λ 300.

Menge von reinem Benzol wurde zu einer anderen Portion einer Chlorlösung zugesetzt. So erhielt ich zwei Lösungen, welche eine gleiche Anfangskonzentration von Chlor hatten, aber von denen die eine Reaktionsprodukte enthielt, die andere aber nicht. Bei gleichzeitiger Belichtung konnte ich keinen Unterschied in dem Reaktionsverlaufe bemerken, wie die folgende Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3.

Belichtung: 35 Min. bei Bogenlampe.

Reaktionsgemisch	Anfangskonzentration	Endkonzentration	ΔC
	in Millimolen pro Liter		
ohne Reaktionsprodukte . .	11,8	7,9	3,9
mit Reaktionsprodukten . .	11,8	7,8	4,0

So wurde die Frage über den Einfluß der Reaktionsprodukte auf den Reaktionsverlauf im verneinenden Sinne entschieden.

Nicht unmöglich war es, daß die stets, wenn auch in kleiner Menge sich bildende Salzsäure einen beschleunigenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf hatte. Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, daß das nicht der Fall ist. Ebensowenig übt auch im Überschuß vorhandenes Wasser einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion aus.

c) Vorübergehende Bildung eines Katalysators während der Reaktion.

Es lag aber noch die Möglichkeit des Einflusses intermediärer Reaktionsprodukte vor. Es könnte während der Reaktion ein Katalysator gebildet werden, der aber im Laufe der weiteren Reaktion wieder verzehrt wird und in den definitiven Produkten nicht vorhanden ist.

Daher versuchte ich ebenfalls mittelst spektrophotographischer Aufnahmen mir über die Anwesenheit eines solchen Katalysators Klarheit zu verschaffen. Es wurden in verschiedenen Stadien der Reaktion spektrophotographische Aufnahmen gemacht in der auf S. 19 beschriebenen Versuchsanordnung. An diesen Spektrographien konnte ich aber kein Auftreten neuer Absorptionsbanden während der Reaktion bemerken (vgl. auch Fig. 10) und so konnten aus diesen Untersuchungen keine positiven Schlüsse gezogen werden.

d) Beziehungen zur photochemischen Induktion.

Es lag nahe, die Selbstbeschleunigung, die (bei hohen Chlorkonzentrationen) im Laufe der Reaktion eintritt, mit der von Bunsen und Roscoe studierten Induktion in Beziehung zu bringen.

Es darf nicht verkannt werden, daß mancherlei Unterschiede vorliegen. Immerhin erschien es von Interesse experimentell zu prüfen, ob die von mir beobachtete Erscheinung die gleichen Eigenschaften hatte, wie die von Bunsen und Roscoe beschriebene „photochemische Induktion". Als das am meisten charakteristische Merkmal dieser „photochemischen Induktion" bei Chlorknallgas resp. $Cl_2 + CO$, d. h. der allmählichen Aktivierung eines Gemenges, scheint mir der allmähliche freiwillige Rückgang dieser Aktivierung im Dunkeln zu sein (die Deduktion — wie sie Wildermann[1]) nennt).

Auch andere Forscher schreiben dem Auftreten dieser „Deduktion" eine theoretisch sehr wichtige Bedeutung zu, insofern als eine Induktion (im Licht) und eine Deduktion (im Dunkeln) in ihrer Gesamtheit einen umkehrbaren photochemischen Vorgang ergeben würden.

Die Versuche über das Verschwinden der Induktion im Dunkeln (d. h. über die Deduktion) wurden folgendermaßen ausgeführt. Von zwei Gefäßen mit gleicher Füllung wurde das eine kontinuierlich, das andere intermittierend belichtet, indes so, daß die gesamte Belichtungszeit für beide Gefäße die gleiche war. Das Ergebnis dieses Versuches in der Tabelle 4 zeigt, daß während des Aufbewahrens im Dunkeln die Induktion sich nicht verminderte.

Tabelle 4.

	Gesamte Belichtungszeit in Minuten	Anfangskonzentration in Millimolen pro Liter	Endkonzentration in Millimolen pro Liter
ununterbrochene Belichtung .	60	85,0	3,2
Belichtung = 30 Min. Verdunkelung = 30 Min. Belichtung = 30 Min. .	30 + 30	85,0	2,5

Es tritt also keine Deduktion ein. Im Gegenteil scheint sogar das intermittierend belichtete Gemisch ein wenig rascher zu reagieren als das kontinuierlich dem Lichte ausgesetzte. Dies konnten Ver-

1) Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. 42. 257.

suchsfehler sein, doch war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das einmal belichtet gewesene Gemenge im Dunkeln weiter reagierte. Ich selbst stellte einige Versuche zur näheren Erforschung dieser Erscheinung an.

Diese Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Ein Benzol-Chlorgemenge wurde eine gewisse Zeit lang belichtet. Hierauf wurde ein Teil sofort titriert, während der Rest erst titriert wurde, nachdem es die Zeit T im Dunkeln gestanden hatte.

Wie die Tabelle 5 zeigt, konnte keine Nachwirkung konstatiert werden.

Tabelle 5.

	T = 25 Min.	T = 200 Min.
Anfangskonzentration	67,1	58,5
Endkonzentration beim sofortigen Titrieren	52,2	41,6
Endkonzentration beim Titrieren nach der Zeit T	52,5	41,3

Einfluß des Luftvolums.

Durch einen Zufall fand ich die Ursache sowohl des eigentümlichen Reaktionsverlaufs, wie der mangelhaften Reproduzierbarkeit. Ich bemerkte nämlich, daß bei gleichzeitiger Belichtung identischer Lösung in verschiedenen Gefässen der Endtiter in denjenigen größer, also die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner war, wo das eingedrungene Luftbläschen größer war. Bei nachträglicher Durchsicht des Laboratoriumjournals stellte es sich heraus, daß bei Parallelversuchen stets eine bestimmte Kombination von Hohlgefäß und Rückwand die größeren Endtiter, also kleinere Reaktionsgeschwindigkeiten ergab. Gerade diese Kombination war weniger luftdicht und gab zur Bildung von etwas größeren Luftblasen Veranlassung.

Nach Feststellung dieser Tatsache wurden verschiedene Versuche gemacht, um die Art des Einflusses dieses Luftraumes zu erkennen. Von diesen Versuchen sollen die folgenden ausführlich beschrieben werden:

Zwei gleiche Gefäße wurden mit gleicher Flüssigkeit gefüllt und gleichzeitig eine bestimmte Zeit belichtet. Dann wurde aus dem einen eine Hälfte der Flüssigkeit herausgenommen (ohne das Gefäß von der Bogenlampe zu entfernen) und titriert, um den Stand der Reaktion zu kennen. Die Belichtung des Restes der Flüssigkeit in dem betreffenden Gefäße wurde bei dauerndem Rühren fortgesetzt. In dem Vergleichsgefäß, das dauernd nahezu gefüllt war, trat schon

nach einigen Minuten die zweite Stufe der Reaktion, d. h. der schnelle Verbrauch des Chlors ein, während in dem halbentleerten Gefäße die Reaktion sehr langsam weiter vor sich ging.

Tabelle 6.

Konzentration in Millimolen pro Liter nach	vollgefülltes Gefäß	halbgefülltes Gefäß
t = 0 (Anfangskonzentration . . .	174,0	174,0
t = 10 Min.	[155,0]	155,0
t = 15 Min.	3,1	132,0

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Gefäßen war der, daß in dem zweiten Gefäß nach dem Herausnehmen der Hälfte der Flüssigkeit eine große Luftblase entstand, während in dem Vergleichsgefäß das nicht der Fall war.

Einfluß des Sauerstoffs auf den Reaktionsverlauf.

Zur näheren Erforschung dieser Erscheinung mußte ich andere Gefäße wählen, da es sich jetzt um Versuche mit Gasen handelte. Ich habe zu diesem Zwecke die Gefäße, wie sie Gros[1]) in seiner Arbeit über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns verwandt, benutzt. Die Gefäße (Fig. 12) bestehen aus Glasröhren vom gleichen Durchmesser aus dickem Glase und haben oben einen gut eingeschliffenen Hahn, welcher auch ohne jedes Schmiermittel genügend gut schloß. Dies war gerade in meinem Falle, wo Benzol und Chlor alle üblichen Schmiermittel angreifen, von großem Vorteil. Die Gefäße hielten ohne weiteres Vakuum, ebenso wie einen Überdruck von $2^1/_2$ Atmosphären aus. Doch hatten diese Gefäße den großen Übelstand, daß sie keine quantitativen Mischungen gestatteten, sondern nur qualitative, auf welche ich mich auch in der weiteren Untersuchung beschränken mußte.

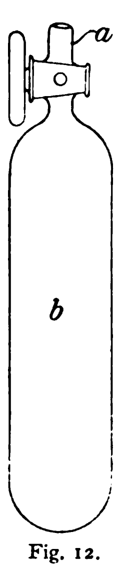


Fig. 12.

Nachdem die Tatsache der Einwirkung der Luft auf den Reaktionsverlauf festgestellt wurde, war es vor allem das Wichtigste festzustellen, welcher Bestandteil der Luft die verzögernde Wirkung ausübt. Zu diesem Zwecke wurden vergleichende Versuche in der folgenden Versuchsanordnung ausgeführt.

1) Gros, Zeitschr. phys. Chem. **37**. p. 157. 1901.

Zwei Grossche Gefäße füllte ich mit der gleichen Lösung, indem ich sie evakuierte und dann mit dem dünnen Rohre *a* (Fig. 12) nach unten in eine Chlorlösung im Benzol eintauchte. Beim vorsichtigen Öffnen der Hähne drang die Flüssigkeit in die Gefäße. Die Gefäße wurden immer bis ca. einem Drittel gefüllt und dann die Hähne wieder geschlossen. Ein Gefäß wurde evakuiert gelassen, während ich in das andere ein Gas unter dem nötigen Drucke aus einer Bombe, die mit einem Manometer verbunden war, einpreßte.

Schon die ersten Versuche bei dieser Anordnung zeigten, daß, während Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff gar keinen oder einen sehr geringen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hatten, die Reaktion durch *Sauerstoff außerordentlich* verzögert wurde. Nach dem Feststellen dieser Tatsache wurden Versuche mit Sauerstoff von verschiedenem Drucke gemacht und es erwies sich alsbald, daß die Verzögerung in hohem Maße von dem Sauerstoffdruck abhängig war. In einer Flüssigkeit, welche unter einem Sauerstoffdruck von ca. $3^1/_2$ Atm. stand, ging die Reaktion so langsam, daß beim Lichte einer Uviollampe resp. Bogenlampe auch nach stundenlangem Belichten noch keine Änderung in der Farbe der Lösung bemerkbar war und nur im direkten Juni-Sonnenlichte verschwand nach $2^1/_2$ Stunden langer Belichtung die Farbe der Lösung. Nach einer groben Schätzung ging die Reaktion unter dem Sauerstoffdruck ca. 70—80 mal langsamer, als in einem vom Sauerstoff befreiten Gefäß.

Die Resultate dieser Versuche sind kurz in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

0,4 *n* Chlorlösung in Grosschen Gefäßen von 30 mm Dicke.

Der obere Teil der Gefäße gefüllt mit	Die Farbe der Lösung verschwand nach:	Belichtet mit
Vakuum	15 Min.	Bogenlampe in 15 cm Entfernung
Luft 1 Atm.	45 „	
Wasserstoff 1 Atm.	15 „	
Kohlensäure $2^1/_2$ Atm.	20 „	
Stickstoff $2^1/_2$ Atm.	20 „	
Sauerstoff $2^1/_2$ Atm.	$2^1/_2$ Std.	
Sauerstoff 2 Atm.	$3^1/_2$ „	
Vakuum	2 Min.	direktem Sonnenlicht
Sauerstoff $3^1/_2$ Atm.	$2^1/_2$ Std.	

Reaktion im Gasraume.

Bei den letztbeschriebenen Versuchen bemerkte ich, daß gleichzeitig mit der Reaktion in der Lösung sich auch eine Reaktion im Gasraume vollzieht. Das Chlor wirkt dabei auf die Dämpfe von Benzol im Lichte ein. Diese Reaktion ist bedeutend weniger lichtempfindlich, als die Reaktion in der Flüssigkeit. Doch sieht man beim Ausstellen eines zum Teil mit der Benzol-Chlorlösung gefüllten Grosschen Gefäßes an die Sonne oder an das helle Tageslicht eine sofortige Bildung eines dicken weißen Nebels, welcher von der Flüssigkeit beim Schütteln absorbiert wird. Dieser Nebel besteht aus im Lichte gebildetem Benzolhexachlorid, welches sich beim Schütteln im Benzol auflöst.

Diese Reaktion ist ebenfalls im hohen Maße sauerstoffempfindlich. Beim Drucke von $3^1/_2$ Atm. Sauerstoff kann man kaum eine Nebelbildung bemerken, während dieselbe in einem evakuierten Gefäße sofort erfolgt.

a

b

c

Fig. 13.

Aus Gründen, welche ich später auseinandersetzen werde, war es interessant zu entscheiden, ob der Einfluß des Sauerstoffs sich nur auf die gasförmige Phase, oder auch auf die flüssige Phase des Reaktionsgemisches ausdehnt. Dazu hatte ich zwei Gefäße, jedes aus zwei Kugeln bestehend, verwandt (Fig. 13). Die unteren Kugeln der beiden Gefäße wurden mit einer ca. $^1/_8\,n$ Benzol-Chlorlösung vollgefüllt. Diese Lösung wurde vorher einige Zeit mit Luft geschüttelt, um sie mit Luftsauerstoff zu sättigen (über die Löslichkeit von Sauerstoff im Benzol siehe weiter unten). Dann wurde die obere Kugel des einen Gefäßes evakuiert, während in der oberen Kugel des Vergleichsgefäßes sich Luft befand. Dann wurden die mittleren Hähne *b* geöffnet, die Flüssigkeit zum Teil aus den Kugeln *c* in die oberen Kugeln *a* durch Schütteln übergeführt und eine zeitlang heftig geschüttelt, um die flüssige und die gasförmige Phase in Gleichgewicht zu bringen. Die Flüssigkeiten wurden durch Schütteln in die unteren Kugeln *c* der Gefäße zurückgeführt und die mittleren Hähne *b* geschlossen. Die Kugeln *c* waren dabei mit Flüssigkeit ohne Luftblase vollgefüllt. Dadurch erzielte ich, daß die Konzentration des Sauerstoffs in dem ersten Gefäße viel kleiner war (ca. 5 mal), als in dem zweiten, da der größte Teil des im Benzol gelösten Sauerstoffs in den oberen (vorher evakuierten) Gasraum *a* überging, während

die Flüssigkeit im zweiten Gefäß mit Sauerstoff gesättigt blieb. Bei Belichtung war die Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten Gefäß viel kleiner, als im ersten. Dieses beweist erstens, daß der Einfluß des Sauerstoffs gerade in der flüssigen Phase sehr groß ist, da doch im beschriebenen Versuche die Flüssigkeiten vom Gasraume vollkommen abgeschlossen waren. Zweitens beweist dieser Versuch, daß man auch den im Benzol schon von vornherein enthaltenen Sauerstoff ebenfalls in Betracht ziehen muß. Um die Menge des im Benzol sich lösenden Sauerstoffs kennen zu lernen, habe ich Löslichkeitsversuche angestellt.

Löslichkeit von Sauerstoff im Benzol.

Die Löslichkeit vom Sauerstoff im Benzol ist noch nicht gemessen worden. Zu dieser Messung habe ich den Apparat von Geffken[1]) benutzt. Ich verweise, was die Einzelheiten der Methode betrifft, auf die Originalarbeit von Geffken, da ich beinahe ganz nach seiner Methode gearbeitet habe. Das ausgekochte Benzol habe ich nicht nach der Methode von Geffken, sondern nach Just[2]) in das Absorptionsgefäß übergeführt, da die Benutzung der Kautschukschläuche bei mir ausgeschlossen war. Da ich außerdem keine Schmiermittel für die Hähne anwenden durfte, so war auch die Übereinstimmung zwischen einzelnen Versuchen bei mir nicht so gut, wie bei Geffken, jedoch für meine Zwecke vollkommen ausreichend. Wie die Tabelle 8 zeigt, erhielt ich für die Löslichkeit l (nach Ostwald) den Wert 0,185 im Mittel aus drei Versuchen.

Die Berechnung der Tabelle 8 geschah nach der Formel:

$$l_{T_A} = \frac{C_{Fl}}{C_{gas}} = \frac{(V_a - V_e) \cdot \frac{H}{H - P_{T_A}} \cdot \frac{T_A}{T_B} - V_A}{V_{Fl}}$$

wo l_{T_A} — Löslichkeit bei Temperatur T_A
C_{Fe} — Konzentration des Gases in der flüssigen Phase
C_{gas} — Konzentration des Gases in der Gasphase
V_a — das Gasvolum in der Bürette vor dem Versuch
V_e — das Gasvolum in der Bürette nach dem Versuch
H — der Barometerstand
P_{T_A} — der Dampfdruck der Flüssigkeit bei T_A

1) Geffken, Zeitschr. phys. Chem. **49.** p. 251.
2) Just, Zeitschr. phys. Chem. **37.** p. 342.

T_A — die Temperatur des Thermostaten
T_B — die Temperatur der Gasbürette
V_A — das Volumen der aus dem Absorptionsgefäß herausgelassenen Flüssigkeit
V_{Fl} — das Volumen der Flüssigkeit im Schüttelgefäß nach dem Versuch.

Tabelle 8.

$V_A = 25$ ccm $T_A = 298{,}0$
$V_{Fl} = 76{,}6$ $P_{T_A} = 95{,}5$ (Young).

	1 Versuch	2 Versuch	3 Versuch
V_a	47,0	49,5	46,5
V_e	12,0	14,1	10,8
H	750	750	750
T_B	295,3	295,3	295,5
woher l_{25^0}	0,180	0,184	0,190
		0,185	

Wenn man aus dem Werte der Löslichkeit annähernd die Mengen des Sauerstoffs in meinen Reaktionsgefäßen berechnet, so ergibt sich, daß in einem Gefäß von 25 ccm Inhalt, ca. 1 ccm d. h. ca. 1,5 mg Sauerstoff im Benzol gelöst enthalten war. Daraus ist zu ersehen, daß eine Luftblase von 1—2 ccm eine sehr große Wirkung auf die Reaktion ausüben könnte.

Sauerstofffreie Lösungen.

Nach der Feststellung der Tatsache, daß Sauerstoff sich in nicht unbeträchtlicher Menge im Benzol löst, war es von Interesse zu versuchen, eine sauerstofffreie Lösung von Chlor im Benzol zu erhalten. Dieselbe zu bereiten habe ich folgendermaßen versucht:

Mit dem Chlorentwicklungsapparat wurde ein Gefäß (Fig. 14) zur Aufnahme des Benzols durch einen Dreiweghahn verbunden. Durch einen Hahn *a* konnte Chlor entweder in die Luft oder in das Gefäß mit Benzol geleitet werden. Von der anderen Seite war das Gefäß mit Benzol durch einen einfachen Glashahn *b* abgeschlossen. Das Gefäß wurde mit Benzol gefüllt, schwach angewärmt, unter der Luftpumpe evakuiert und in der üblichen Weise ausgekocht, um es von dem gelösten Sauerstoff zu befreien. Daraufhin wurden die Hähne

geschlossen und das Gefäß an den Chlorentwicklungsapparat angeschlossen, so daß das Chlor durch den Dreiweghahn in die Luft abgeleitet wurde. Nach einstündigem Durchleiten von Chlor in die Luft wurde der Dreiweghahn so gestellt, daß das Chlor in das Benzol ging. Die Absorption von Chlor durch das entgaste Benzol war sehr heftig und es mußten besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, damit keine Luft in den Apparat durch die Sicherheitsröhren eindrang. Nachdem genügend Chlor absorbiert war, wurde das Gefäß von dem Chlorentwicklungsapparat abgenommen und bei geschlossenen Hähnen belichtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit war sehr groß, viel größer als bei Belichtung eines sauerstoffhaltigen Gemisches unter denselben Bedingungen. Dabei konnte ich keine Trennung der Reaktion in zwei Stufen bemerken, wie es bei den früher (Seite 71) beschriebenen Versuchen der Fall war. Vielmehr entfärbte sich die Flüssigkeit ganz allmählich und stetig in einer sehr kurzen Zeit (ca. 1 Minute in 15 cm Entfernung von der Uviollampe). Das bedeutet, daß der im Benzol gelöste Sauerstoff eine sehr große Rolle in dem Reaktionsverlaufe spielt (siehe auch Seite 81).

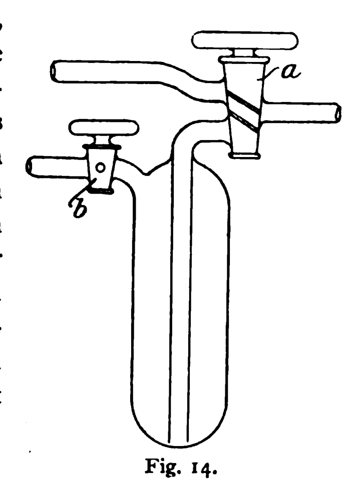


Fig. 14.

Spezifische Sauerstoffwirkung auf photochemische Chlorreaktionen.

Der verzögernde Einfluß von Sauerstoff auf Photochlorierungen scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein.

Schon Bunsen und Roscoe haben einen sehr starken verzögernden Einfluß des Sauerstoffs auf die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff bemerkt; in ihrer Arbeit[1]) teilen sie mit, daß ein Zusatz von 1,3 % Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit von 100 auf 2,7 vermindert. Wir werden unten auf die Ergebnisse von Bunsen und Roscoe zurückkommen. Auch Wildermann[2]) be-

1) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 500.
2) Wildermann, Zeitschr. phys. Chem. **42.** p. 311.

merkte einen großen Einfluß von Sauerstoff auf die Vereinigung von Chlor mit Kohlenoxyd.

Unter der Kapitelüberschrift:

> „Einfluß geringer Spuren von Luft und Wasser auf das Gemisch von reinem Chlor und Kohlenoxyd (und andere *gasförmige* Systeme)"

äußert er sich folgendermaßen:

> „Die Beimengung geringer Spuren von Luft hat einen stark verzögernden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bunsen und Roscoe fanden, daß dasselbe für eine Mischung von Chlor und Wasserstoff gilt, so daß dieser Einfluß für alle *gasförmigen* Systeme zu bestehen scheint."

Auch weiter spricht Wildermann nur über eine katalytische Wirkung von Gasen auf gasförmige Systeme. Wie ich jedoch weiter unten zeigen werde, erstreckt sich diese Wirkung nicht nur auf gasförmige, sondern auch auf flüssige Systeme und ist auch nicht rein katalytisch, sondern ist höchstwahrscheinlich mit einem Verbrauch von Sauerstoff verknüpft.

Nachdem bei den Reaktionen zwischen Wasserstoff und Chlor (Bunsen und Roscoe), Kohlenoxyd und Chlor (Wildermann), Benzol und Chlor (Goldberg) ein verzögernder Einfluß des Sauerstoffs festgestellt war, lag es nahe, auch andere Photochlorierungen auf ihre Sauerstoffempfindlichkeit zu untersuchen. Ich habe daher die Wirkung von Sauerstoff noch an mehreren anderen Reaktionen studiert und habe in allen untersuchten Fällen (ohne Ausnahme) die verzögernde Wirkung von Sauerstoff erhalten. So habe ich in der beschriebenen Versuchsanordnung (Grossche Gefäße Fig. 12) Chlorlösungen in Toluol, Xylol, Essigsäure untersucht und überall gefunden, daß Sauerstoff von $2^1/_2$ Atm. Überdruck die Reaktion sehr stark verzögert.

Wie die Tabelle 9 (S. 25) zeigt, ist diese Verzögerung besonders ausgeprägt in der Reaktion zwischen Toluol und Chlor, wo in dem evakuierten Gefäße die Reaktion schon im Abstande von 1 Meter vom Fenster in 1—2 Minuten vor sich geht, während dieselbe Reaktion unter dem Sauerstoffdrucke von $3^1/_2$ Atm. nur beim direkten Sonnenlichte eintritt. Zum Vergleiche wurde auch die Bromierung von Benzol im Lichte herangezogen.

Auf einen sehr wesentlichen Punkt möchte ich noch aufmerksam machen. Es handelt sich bei diesen untersuchten Reaktionen um ganz verschiedene Chlorwirkungen. Während die Reaktion

Tabelle 9.

Reaktionsgemisch bestand aus	Vakuum	Sauerstoff $3^1/_2$ Atm.
	Entfärbung nach	
Chlor + Toluol	90 Sek.	$2^1/_2$ Std.
Chlor + Xylol	12 Min.	$1^1/_2$ „
Chlor + Essigsäure . . .	15 „	50 Min.
Chlor + Benzol	2 „	$2^1/_2$ Std.
Brom + Benzol	Reine Sauerstoffwirkung	

zwischen Chlor und Benzol und zwischen Chlor und Kohlenoxyd Additionsreaktionen sind, haben wir in der Reaktion Chlor-Essigsäure, Chlor-Xylol reine Substitutionsreaktionen. Es scheint also, daß die Wirkung von Sauerstoff auf Chlor eine ganz spezifische ist und daß dieselbe nur im Lichte, aber dann schon immer beobachtet werden kann. Darauf deutet auch die immer noch rätselhafte Erscheinung, welche zuerst von Draper[1]) beobachtet war (Draperscher Effekt) und welche darin besteht, daß beim Belichten eines Gemisches von Chlor und Wasserstoff eine plötzliche Volumzunahme erfolgt, die in einigen Augenblicken verschwindet. Dieser Effekt kann aber nur bei vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff[2]) beobachtet werden.

Da sich mithin außerordentlich verschiedene Photochlorierungen (organische und anorganische, aliphatische und aromatische, Additions- und Substitutionsreaktionen) als sauerstoffempfindlich erwiesen, so glaube ich, daß (allerdings auf Grund einer unvollkommenen logischen Induktion) der allgemeine Satz ausgesprochen werden kann:

Alle Photochlorierungen werden durch Sauerstoff verzögert.

Verbrauch des Sauerstoffs während der Reaktion.

Die Tatsache, daß unabhängig von der Natur des Chlorakzeptors jegliche Photochlorierung durch Sauerstoff verzögert wird, ist insofern von Wichtigkeit, als mit großer Wahrscheinlichkeit die Erfahrungen bei einer speziellen Reaktion auf alle anderen übertragen werden dürfen. Die Tatsache, daß die Sauerstoffempfindlichkeit der

1) Draper, Phil. Mag. [3] **44.** p. 422 und [4] **23.** p. 403.
2) Mellor und Anderson, Journal Chem. Soc. **81.** p. 414.

Benzol-Chlorreaktion relativ klein, die sauerstofffreie Reaktionsgeschwindigkeit relativ groß ist, macht diese Reaktion besonders geeignet, tiefer in die spezifische Wirkung einzudringen.

Sehr wichtig scheint mir der Umstand zu sein, daß alle Erfahrungen dafür sprechen, daß *Sauerstoff bei den photochemischen Chlorierungen verbraucht wird.*

Zunächst scheint Sauerstoff wie ein Katalysator zu wirken. Für die Annahme solch einer katalytischen Wirkung spricht die Tatsache, daß schon ganz kleine Sauerstoffmengen, welche in keinem Verhältnisse zur vorhandenen Chlormenge stehen, eine sehr große Verzögerung der Reaktion hervorrufen. So genügt eine Luftblase von $^1/_{10}$ ccm in einem Gefäß mit 25 ccm $^1/_3\,n$ Benzol-Chlorlösung zur starken Verzögerung der Reaktion; dabei ist das Verhältnis zwischen Sauerstoff- und Chlormenge gleich 1 : 2000.

Andererseits sprechen die Kurven der Fig. 8 (Seite 71) deutlich für einen Verbrauch des Sauerstoffs während der Reaktion. Denn wäre der Sauerstoff nicht verbraucht, so könnte kein plötzliches Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit während der zweiten Stufe der Reaktion bei höheren Konzentrationen stattfinden. Auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von dem Sauerstoff*druck* (also seiner Konzentration in der flüssigen Phase), sondern auch von der Sauerstoff*menge* (die ja doch keinen Einfluß auf die Konzentration des Sauerstoffs hat) kann nur durch die Annahme des Verbrauchs des Sauerstoffs während der Reaktion erklärt werden.

Über den Mechanismus des Verbrauchs von Sauerstoff läßt sich absolut nichts sagen. Ob es sich um eine chemische Reaktion zwischen Chlor und Sauerstoff handelt, oder ob Sauerstoff intermediär an der Reaktion beteiligt ist, das zu entscheiden, fehlen zurzeit jede Anhaltspunkte. Es sind Versuche geplant, die vielleicht hierüber Aufklärung verschaffen werden. Jedenfalls ist es im hohen Grade wahrscheinlich, daß nicht nur bei Benzolchlorierung, sondern bei allen photochemischen Chlorreaktionen ein Verbrauch von Sauerstoff stattfindet.

Zusammenhang zwischen den Induktionserscheinungen und dem Sauerstoffverbrauch.

Verschiedene Gründe, die ich weiter unten auseinandersetzen werde, sprechen dafür, daß auch die sogenannte „photochemische Induktion“ und „Deduktion“ in ihrem Wesen auf den Sauerstoff-

verbrauch bei den Photochlorierungen zurückzuführen sind.. Diese Gründe sind die folgenden:

Die Induktionserscheinungen sind mit Sicherheit nur bei den photochemischen *Chlor*reaktionen bekannt, da bei allen anderen Lichtreaktionen man sie auf andere Umstände zurückführen kann.[1]

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß nur von Bunsen und Roscoe quantitative Versuche über den Betrag der Wirkung des Sauerstoffs auf den Reaktionsverlauf und insbesondere auf die Induktionsperiode ausgeführt sind. Bunsen und Roscoe haben aber ihr Chlor aus Salzsäure durch Elektrolyte dargestellt. Bei dieser Darstellungsmethode bildet sich immer eine geringe Menge von Sauerstoff, wie es von Mellor[2] gezeigt wurde. Da bei der Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff schon ein Billionstel Sauerstoff eine starke verzögernde Wirkung hat[3], so muß man annehmen, daß das Reaktionsgemisch in der Regel mit geringen Spuren von Sauerstoff verunreinigt war und es ist überhaupt zweifelhaft, ob man bei Manipulationen mit Gasen das Eindringen solcher Spuren von Luft in die Gefäße verhüten kann. Da aber Sauerstoff während der Lichtreaktion allmählich verbraucht wird, so nimmt die Verzögerung der Reaktion durch den Sauerstoff dauernd ab, also die Reaktionsgeschwindigkeit steigt dauernd bis zu einem gewissen Zeitpunkt, wo praktisch der ganze im Gemisch vorhandene Sauerstoff verbraucht ist („Induktionsmaximum" nach Bunsen und Roscoe). Nach der Erreichung dieses Zeitpunktes bleibt die Geschwindigkeit konstant oder ändert sich nach den allgemeinen Gesetzen. Falls aber das Gemisch stark mit Sauerstoff verunreinigt ist, so bleibt die Verzögerung während der ganzen Reaktionsdauer sehr stark und infolge des Überschusses von Sauerstoff konstant.

Darum muß die Reaktion in solchen Gemischen von Anfang an sehr langsam, aber mit konstanter Geschwindigkeit vor sich gehen.[4]

---

1) Die Induktion und Deduktion bei photoelektrischen Erscheinungen lassen sich voraussichtlich auf Diffusion der photochemischen Zersetzungsprodukte zurückführen. Die Induktion bei der Zersetzung von Oxalsäure + Oxydationsmittel oder Katalysator resp. bei $Cl_2 + H_2O$ erklärt sich durch die Lösung gasförmiger Reaktionsprodukte usw.

2) Mellor, Journ. Chem. Soc. **79.** p. 216.

3) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 66.

4) Das Vorhandensein resp. die Verkürzung der Induktionsperiode bei den mit Sauerstoff verunreinigten Gasgemischen, kann ich aus den bei Bunsen und Roscoe mitgeteilten Zahlen nicht herauslesen.

Ein Blick auf die Kurve 1 der Fig. 15[1]) zeigt, daß diese Forderung vollkommen erfüllt wird.

Da die normale Sauerstoffverunreinigung von zufälligen Bedingungen abhängt, so müssen die „Induktionszeiten", d. h. die Zeiten, während welcher der vorhandene Sauerstoff praktisch vollkommen verbraucht wird, stark bei den einzelnen Versuchen differieren. Diese Forderung trifft ebenfalls vollkommen zu. Bunsen und Roscoe sagen in ihrer Arbeit[2]), daß die „Zeitdauer, bis zu welcher das Maximum der photochemischen Induktion eintritt, je nach den Umständen sehr verschieden ist".

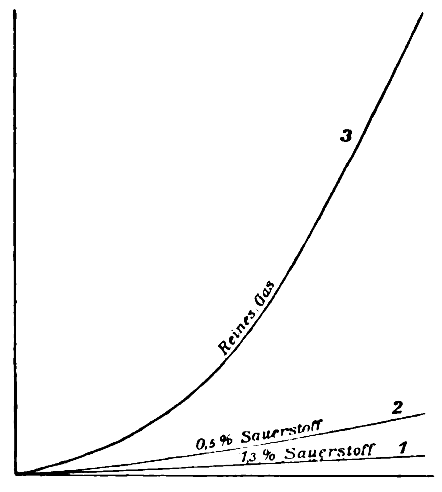


Fig. 15.

Schwierig ist auf den ersten Anblick die „Deduktion", d. h. die allmähliche Abnahme der Aktivität im Dunkeln auf Grund meiner Hypothese zu erklären, da doch, wenn einmal der ganze Sauerstoff verbraucht ist, keine erneute Verzögerung bei neuer Belichtung stattfinden dürfte. Diese Deduktion ist jedoch durchaus nicht so sicher untersucht, wie die Induktion. Vielmehr folgt aus der neuen Untersuchung von Chapman und Burgess[3]), daß die Deduktion überhaupt keine dem Chlorknallgas eigentümliche Erscheinung ist, sondern daß sie nur dann eintritt, wenn das Gemisch über Wasser oder in einem Aktinometer auf Glas aufbewahrt wird.

1) Die Fig. 15 ist nach den von Bunsen und Roscoe mitgeteilten Zahlen gezeichnet.

2) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **100.** p. 484.

3) Chapman und Burgess, Proc. Roy. Soc. **74.** p. 400.

In einem Quarzaktinometer trat diese Erscheinung überhaupt nicht ein und auch nach tagelangem Aufbewahren blieb das einmal „induzierte“ Gemisch aktiv. Nun ist es aber bekannt, daß erstens Chlor bei Berührung mit Wasser langsam Sauerstoff entwickelt und zweitens, daß die Glaswände sehr stark Gase, also auch Sauerstoff absorbieren. Daher ist es wahrscheinlich, daß das Reaktionsgemisch beim Stehen im Dunkeln allmählich mit Sauerstoff verunreinigt wird und seine Aktivität verliert.

Alle diese Betrachtungen lassen sich vollkommen auch auf den anderen sicher untersuchten Fall der Induktion, nämlich die Reaktion zwischen Chlor und Kohlenoxyd im Lichte übertragen.

Ebenso, wie auf Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff, wirken auch auf diese Reaktion schon ganz geringe Spuren von Sauerstoff verzögernd ein. Durch einen Vergleich der Tabellen 3 und 4 der Wildermannschen Arbeit[1]) kann man den kolossalen Einfluß von „außerordentlich“ geringen Spuren von Luft auf den Gang der Reaktion ersehen. Bei der Untersuchung dieser Reaktion durch Dyson und Harden[2]) fiel es auf, daß es unmöglich war, bei verschiedenen Versuchen dieselbe Induktionsperiode zu erhalten[3]); endlich, was die Periode der Deduktion anbetrifft, so erwies sie sich bei Wildermann, Dyson und Harden als sehr lang und außerordentlich von den Zufälligkeiten abhängig, was sich wohl von meinem Standpunkte durch die umfassenden Vorsichtsmaßregeln gegen das Eindringen von Luft erklärt. Jedoch, wie Wildermann selbst zugibt, war es ihm unmöglich, den Apparat dauernd vollkommen vor dem Eindringen des Sauerstoffs zu schützen, daher mußte das Gemisch sich, wenn auch sehr langsam, mit Sauerstoff verunreinigen, d. h. die Periode der Deduktion mußte, wenn auch spät, eintreten.

Von keinem ist bisher der interessante Versuch ausgeführt, ein und dasselbe Reaktionsgemisch im Insolationsgefäße einigemal hintereinander zu belichten und zu verdunkeln. Aus den Versuchen von Wilderman scheint es hervorzugehen, daß der Betrag der Induktion bei derartiger Versuchsanordnung immer kleiner und kleiner werden würde.

---

1) Wildermann, Zeitschr. phys. Chem. **42.** p. 305, 307.

2) Dyson und Harden, Journ. Chem. Soc. **83.** p. 201.

3) Auch die von Dyson und Harden behauptete Verkürzung der Induktionsperiode, ebenso wie überhaupt das Vorhandensein solcher Induktionsperiode bei überschüssiger Luft kann ich aus den mitgeteilten Versuchszahlen nicht herauslesen.

Kurz zusammengefaßt, glaube ich folgende Annahme aussprechen zu können:

Eine Induktion bezw. Deduktion als eine spezifisch photochemische Erscheinung existiert überhaupt nicht.

In einzelnen Fällen, speziell bei photochemischen Chlorreaktionen beobachtet man eine starke Verzögerung der Reaktion durch den Einfluß von Sauerstoff; bei größeren Mengen von Sauerstoff ist diese Erscheinung dauernd, bei ganz minimalen Spuren dieses Gases werden sie allmählich durch die Reaktion verbraucht und dann verläuft dieselbe weiter normal. Da aber das System nie vor dem Eindringen solcher Spuren von Luft geschützt werden kann, so tritt beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches im Dunkeln nach einiger Zeit eine neue Verunreinigung mit Sauerstoff und mithin eine Verzögerung der Reaktion ein, der man früher eine physikalische Bedeutung zuschrieb.

Zusammenhang zwischen der Aktivierung des Chlors im Lichte und dem Sauerstoffverbrauch.

In einem tiefen Zusammenhange mit den Induktionserscheinungen steht nach meiner Ansicht eine andere Eigentümlichkeit der photochemischen Chlorreaktionen, nämlich die Aktivierung des Chlors für sich beim Belichten oder bei Einwirkung von dunklen (stillen) elektrischen Entladungen. Ebenso, wie die Induktionserscheinungen wurde auch die Aktivieruug, d. h. die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit nur beim Chlor beobachtet.

Dabei muß man nach meiner Meinung streng zwei Arten dieser Erhöhung der Reaktionsfähigkeit unterscheiden; einerseits wird Chlor in dem Sinne reaktionsfähiger, daß er schneller in *photochemische* Reaktionen mit anderen Stoffen eintritt; andererseits kann eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit darin bestehen, daß vorbelichtetes Chlor *im Dunkeln* mit solchen Stoffen leicht reagiert, mit denen es ohne vorherige Belichtung gar nicht oder in schwachem Maße in Reaktion eintritt.

Die Existenz der Aktivierung überhaupt wurde sehr lange von verschiedenen Forschern bezweifelt. Während die erste Art der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit jetzt ziemlich sicher durch eine ganze Reihe kürzlich erschienener Arbeiten[1]) nachgewiesen ist, ist

1) Mellor, Proceed. Chem. Soc. **20.** p. 140; Bevan, Proc. Roy. Soc. **72.** p. 5; Chapman und Burgess, Proc. Chem. Soc. **20.** p. 164.

die Existenz der zweiten Art noch immer sehr zweifelhaft; in den vor kurzem gleichzeitig erschienenen Arbeiten von Ruß[1]) und Foster[2]) kommen die beiden Forscher zu direkt entgegengesetzten Resultaten: Ruß hat eine ziemlich starke Aktivierung des Chlors durch dunkle Entladungen erhalten, während Foster diese Aktivierung bei derselben Anordnung der Versuche nicht bemerken konnte.

So können wir nur die erste Art der Aktivierung als erwiesen ansehen und nur auf diese wollen wir unser Augenmerk richten. Im Lichte der oben mitgeteilten Versuchsergebnisse über den Sauerstoffverbrauch bei den photochemischen Chlorreaktionen erhält die Erscheinung der Aktivierung die folgende Erklärung:

Von allen bekannten lichtempfindlichen Reaktionen ist eine Aktivierung nur bei *Chlor*reaktionen nachgewiesen. Von den Bestandteilen dieser letzteren Reaktionen wird *nur* Chlor aktiviert, niemals aber Wasserstoff usw., wie es von Mellor[3]) und Bevan[4]) sicher nachgewiesen ist. Nun ist aber das zu den Untersuchungen angewandte Chlor in allen Fällen etwas (wenn auch minimal) sauerstoffhaltig. Beim vorherigen Belichten dieses Chlors tritt die Reaktion mit Sauerstoff ein, der Sauerstoff wird verbraucht, ergo Chlor wird reaktionsfähiger und wirkt demnach auf den zu chlorierenden Stoff im Lichte viel stärker ein, als ohne vorherige Belichtung. Mit anderen Worten die photochemischen Chlorreaktionen werden durch Vorbelichtung des Chlors beschleunigt. Darin besteht aber doch die Erscheinung der Aktivierung.

Für diese Auffassung sprechen folgende Gründe: Erstens, ist, wie oben gezeigt, die Reaktion zwischen Chlor und Sauerstoff ganz unabhängig von der Natur des zu chlorierenden Stoffes, was darauf schließen läßt, daß Chlor mit Sauerstoff auch ohne einen dritten Stoff reagieren kann. Zweitens muß man aus dem Zusammenhang der Induktionserscheinungen mit dem Sauerstoffverbrauch den Schluß ziehen, daß eine Vorbelichtung des Chlors die Sauerstoffmenge, welche in diesem enthalten ist, vermindern wird und infolgedessen muß die Induktions*periode* bei dem Gemenge von belichtetem Chlor und Wasserstoff kleiner sein, als beim unbelichteten Chlor. Das Induktions*maximum* soll jedoch nicht abhängen davon, ob Chlor aktiviert, d. h. vorbelichtet wurde oder nicht, da doch, nachdem

1) Ruß, Berl. Berichte. **38.** p. 1310.
2) Foster, Berl. Berichte. **38.** p. 1781.
3) Mellor, Proc. Chem. Soc. **20.** p. 53 und 140.
4) Bevan, Proc. Roy. Soc. **72.** p. 5.

praktisch der ganze vorhandene Sauerstoff verbraucht, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Vorgeschichte des Chlors abhängen kann. Die Untersuchungen von Mellor[1]) haben diese Schlüsse vollkommen bestätigt, wie die folgenden Zahlen, die aus der Arbeit von Mellor entnommen sind, deutlich beweisen.

Tabelle 10.

Zeit	Gewöhnlicher Chlor	Bewegung des Index mit	
		Chlor und Acetylenlicht	Chlor und stille Entladung
1	0,1	1,8	2,5
2	0,1	4,4*	4,2*
3	0,4		
4	1,5		
5	3,0		
6	4,0*		

Mit einem Sternchen sind die Induktionsmaxima verzeichnet. Man sieht, daß, während die Induktionsperiode bei einer Vorbelichtung des Chlors durch Azetylenlicht dreimal so kurz geworden ist, sich das Induktionsmaximum kaum geändert hat.

Über die Rolle der stillen Entladungen bei der Aktivierung fehlen nähere Angaben. Es ist möglich, daß auch bei elektrischer Entladung Sauerstoff in eine Verbindung mit Chlor ähnlich, wie bei Belichtung, übergeführt wird.

Erörterung der Resultate.

1. Es ist festgestellt worden, daß die Reaktion zwischen Chlor und Benzol im Lichte sehr stark durch den in der Flüssigkeit gelösten Luftsauerstoff verlangsamt wird. Daher ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion eine Funktion der Konzentration und der Menge des vorhandenen Sauerstoffs. Da die Herstellung vollkommen sauerstofffreier Flüssigkeiten mit ganz bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist, so eignet sich die genannte Reaktion gar nicht zu quantitativen Messungen. Da weiterhin Slator bei Ausführung seiner Untersuchung diesen Sauerstoffeinfluß nicht kannte und also nicht

1) Mellor, Proc. Chem. Soc. **20.** p. 140, nach Chem. Centr. Die Originalabhandlung stand mir leider nicht zur Verfügung.

berücksichtigen konnte, so sind die von ihm erhaltenen Zahlen zur Rechnung nicht verwertbar. Die von ihm erhaltene Regelmäßigkeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrate der Chlorkonzentration proportional ist (zweite Ordnung der Reaktion in bezug auf Chlor) ist durch zufällige Kompensation verschiedener Störungen zu erklären und ist nicht spezifisch für diese Reaktion. Der einzige Ausnahmefall von der allgemeinen Regel (erste Ordnung in bezug auf den lichtempfindlichen Stoff) scheidet somit aus.

2. Der anormal große Temperaturkoeffizient dieser Lichtreaktion läßt sich folgendermaßen erklären: Da, wie oben ausführlich auseinandergesetzt, die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des *gelösten* Sauerstoffs abhängig ist und da diese Konzentration nach der allgemeinen Regel mit der Temperatur stark abnimmt, so nimmt auch die Reaktionsverzögerung mit der Temperatur stark ab und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt daher verhältnismäßig viel stärker an, als man das bei einer Lichtreaktion erwarten könnte. Die Frage über den wirklichen Temperaturkoeffizienten der Reaktion läßt sich ebenso, wie die über die Ordnung derselben, zurzeit nicht entscheiden.

3. Die in der Literatur angegebenen zwei scheinbar verschiedenen Vorschriften zur Bereitung von Benzolhexachlorid nämlich 1. Einleiten von Chlor in Benzol im Lichte und 2. Einleiten von Chlor in Benzol bei der Siedehitze sind als identisch zu betrachten. Die Temperaturerhöhung im zweiten Falle hat nur den einzigen Zweck, die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigkeit dauernd möglichst niedrig zu erhalten. Bei diesen Bedingungen wird die Lichtempfindlichkeit der Reaktion so stark gesteigert, daß schon die gewöhnliche Laboratoriumsbeleuchtung vollkommen ausreichen wird, um die Reaktion zu leiten. Denselben Zweck würde man erreichen, wenn man sauerstofffreies Chlor ins sauerstofffreie Benzol bei gewöhnlicher Temperatur und Beleuchtung einleiten würde. Da aber das mit besonderen technischen Schwierigkeiten verknüpft ist, so zieht man die obere Methode zur Erhaltung einer sehr kleinen Sauerstoffkonzentration vor, nämlich die dauernde Erhitzung des Benzols bis zur Siedetemperatur. Daß tatsächlich eine Temperaturerhöhung *allein* zur Addition von Chlor zu Benzol nicht genügend ist, zeigt ein Versuch, welchen Slator[1]) und auch ich angestellt haben: es wurde eine $^1/_8$ n. Chlorlösung im Benzol im zugeschmolzenen Rohre

1) Slator, l. c., p. 520.

während drei Tagen dauernd in völliger Dunkelheit bis auf 80° (Siedepunkt des Alkohols) erhitzt. Es konnte nach dieser Zeit keine Änderung der Farbe bemerkt werden. Derselbe Versuch wurde mit einer sauerstofffreien Lösung von Chlor in Benzol (nach der Methode von Seite 82 bereitet) wiederholt mit demselben Resultate. Der Versuch beweist, daß eine Erhitzung von Chlor mit Benzol zum Addieren des Chlors nicht genügend ist und daß dabei unbedingt Licht notwendig ist.

4. Für das tiefere Eindringen in den Mechanismus photochemischer Chlorreaktionen könnten vielleicht die folgenden Analogien in den Reaktionen zwischen Chlor und Wasser einerseits und Chlor und Benzol andererseits als Führer dienen.

Die folgende Tabelle drückt diese Analogien aus.

Tabelle 11.

Reaktionsgemisch aus	im Dunkeln	im Licht
Chlor + Wasser	keine Reaktion	Reaktion
Chlor + Benzol	keine Reaktion	Reaktion
Chlor + Wasser + OH′	Reaktion	—
Chlor + Benzol + OH′	Reaktion	—

Diese Tabelle macht es wahrscheinlich, daß in allen Fällen dieselben Zwischenstoffe eine maßgebende Rolle spielen. Für die Natur derselben sind verschiedene Indizienbeweise vorhanden, doch möchte ich mich zunächst jeder direkten Behauptung enthalten, da noch eine ganze Reihe von verschiedenen Versuchen zur Klärung der Frage erforderlich sind.

Diese Versuche sind zum Teil im hiesigen Institute in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß die Reaktionen zwischen Chlor einerseits und Benzol, Xylol, Toluol, Essigsäure andererseits stark durch Sauerstoff verzögert werden.

2. Es wurde festgestellt, daß die Verzögerung der Reaktion nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Menge des anwesenden Sauerstoffs in hohem Maße abhängig ist.

3. Es wurde die Löslichkeit vom Sauerstoff im Benzol gemessen.

4. Es wurde sehr wahrscheinlich gemacht, daß Sauerstoff während der Reaktion verbraucht wird und daß dieser Verbrauch eine ganz

spezifische Chlorreaktion unabhängig von den übrigen Reaktionsbestandteilen ist.

5. Es wurde gezeigt, daß die Erscheinungen der Induktion, Deduktion und Aktivierung bei photochemischen Vorgängen vollkommen durch den Sauerstoffverbrauch erklärt und in gegenseitigen Zusammenhang gebracht werden.

6. Die Darstellungsmethode von Benzolhexachlorid durch Einleiten von Chlor ins siedende Benzol wurde auf eine photochemische Reaktion zurückgeführt.

7. Es wurde gezeigt, daß die Feststellung der Reaktionsordnung und des Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktion zwischen Chlor und Benzol zurzeit unausführbar ist. Diese Reaktion kann also nicht als ein Ausnahmefall von den allgemeinen Regeln betrachtet werden.

Teil II.

Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin im Lichte.

Da die Reaktion zwischen Chlor und Benzol sich als ungeeignet zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs erwies, so habe ich auf Anregung des Herrn Prof. R. Luther das Studium der von mir vor einigen Jahren untersuchten Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin wieder aufgenommen, um an ihr den theoretisch vorauszusehenden Verlauf einer photochemischen Reaktion zu prüfen.

Theoretischer Verlauf einer photochemischen Reaktion.

Vor der Beschreibung der Versuche über den Reaktionsverlauf wollen wir theoretisch untersuchen, wie eine photochemische Reaktion verlaufen muß, wenn sie ohne irgend welche Störungen vor sich geht. Zu Grunde gelegt wurde den weiteren Rechnungen die Voraussetzung, daß die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge der pro Zeiteinheit absorbierten Menge des chemisch wirksamen Lichtes proportional ist.[1])

Im vorliegenden Falle ist auf Grund der weiter unten beschriebenen Vorversuche anzunehmen, daß der bei weitem vorwiegend lichtempfindliche Stoff Chromsäure ist. Da der andere Bestandteil

1) Annahme L nach Luther und Weigert l. c.

der Reaktion, nämlich Chinin, immer in sehr großem Überschusse vorhanden war, so blieb der Proportionalitätsfaktor während der ganzen Reaktion unverändert.

In den weiteren Ausführungen sind die folgenden Bezeichnungen angenommmen:

L — die Menge der absorbierten chemisch wirksamen Lichtstrahlen
M — die Menge der Chromsäure im Reaktionsgefäß
C — die Konzentration der Chromsäure
t — die Reaktionszeit
J_0 — die Intensität des eindringenden Lichtes
J_e — die Intensität des aus dem Reaktionsgefäß austretenden Lichtes
l — die Dicke des Reaktionsgefäßes
q — der Querschnitt des Strahlenbündels
v — das Volum des Reaktionsgefäßes
m — die molekulare Transparenz nach Luther[1])
C_0 — die Konzentration der Chromsäure vor dem Versuche
C_t — die Konzentration der Chromsäure nach der Zeit t

Dann ist nach der gemachten Voraussetzung:

$$-\frac{dM}{dt} = K \cdot \frac{dL}{dt} \qquad (1)$$

Ferner ist

$$dM = v \cdot dC \qquad (2)$$

und

$$\frac{dL}{dt} = q(J_0 - J_e) \qquad (3)$$

Die Gleichung (1) nimmt daher die Gestalt an:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{Kq}{v}(J_0 - J_e) \qquad (4)$$

In den weiter unten beschriebenen Versuchen diente die Uviollampe als Belichtungsquelle. Diese Lampe besitzt ein Linienspektrum, von dem, wie ebenfalls weiter unten gezeigt werden wird, nur die violette Linie $\lambda = 404$ in Frage kommt. Das Licht ist also praktisch monochromatisch. Da, wie Sabatier[2]), Settegast[3]) und auch meine Vorversuche gezeigt haben, für Chromsäure das Beer-

1) Diese Bezeichnung ist von Luther in einem Referate Z. phys. Chem. **33.** p. 253, vorgeschlagen.

2) Sabatier, Compt. rend. **103.** p. 49.

3) Settegast, Wied. Ann. **7.** p. 242.

Lambertsche Gesetz gilt, so kann J_e als Funktion von J_0, m, c und l ausgedrückt werden:

$$J_e = J_0 \,.\, m^{c \,.\, l} \tag{5}$$

Die Gleichung (5) nimmt dann folgende Gestalt an:

$$-\frac{d\,C}{d\,t} = \frac{K J_0 q}{v} (1 - m^{c \,.\, l}) \tag{6}$$

Diese Gleichung läßt sich integrieren. Das Integral lautet:

$$\frac{m^{-c_t \,.\, l} - 1}{m^{-c_0 \,.\, l} - 1} = m^{\frac{l K J_0 \,.\, q \,.\, t}{v}} \tag{7}$$

Von den in der Gleichung (7) vorhandenen Größen sind C_0 und C_t durch Analyse des Reaktionsgemisches vor und nach dem Versuche gegeben, l ist die Dicke des Reaktionsgefäßes, m wird durch besondere Vorversuche bestimmt. Der Wert von $\frac{K J_0 \,.\, q}{v}$ läßt sich nicht ohne weiteres unabhängig bestimmen und muß durch Probieren gefunden werden. Das Finden des nummerischen Wertes von $\frac{K J_0 \,.\, q}{v}$ wird, wie leicht ersichtlich, dadurch erleichtert, daß $\frac{K J_0 \,.\, q}{v}$ in der Gleichung nur mit t multipliziert vorkommt und während des Versuches konstant bleibt. Eine Änderung von $\frac{K J_0 \,.\, q}{v}$ entspricht also bei der graphischen Darstellung einer Änderung des Maßstabes von t, wodurch die Kurven in der Richtung der t-Achse proportional verzerrt werden. Der mathematisch Kundige wird sofort ersehen, daß diese Operation des Anpassens durch zweimaliges Logarithmieren der Gleichung (7) wesentlich erleichtert wird.

Diese letzte Gleichung nimmt für prismatische Reaktionsgefäße bei einseitiger senkrechter Inzidenz der Strahlen die einfachere Gestalt an:

$$\frac{m^{-c_t \,.\, l} - 1}{m^{-c_0 \,.\, l} - 1} = m^{K J_0 l t}. \tag{8}$$

Die Bestimmung des Wertes von $\frac{K q J_0}{v}$ in der Gleichung (7) wird in den Fällen ganz einfach, wo das Reaktionsgemenge das Licht praktisch vollkommen absorbiert; es läßt sich dann der Zahlenwert dieses Faktors aus der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bestimmen, da in der Gleichung (6) der Ausdruck m^{cl} bei vollständiger Absorption unendlich klein wird.

Ehe die Formel (7) experimentell geprüft werden konnte, mußte ich mir Gewißheit darüber verschaffen, daß die gemachten Annahmen (Monochromasie, Gesetze von Beer-Lambert, Grotthus, Bunsen-Roscoe) wirklich berechtigt sind.

Bestimmung der wirksamen Farbe.

Über die Versuchsanordnung sei folgendes mitgeteilt: Die Belichtung geschah in den oben (Seite 65) beschriebenen planparallelen Gefäßen oder in vertikalen dünnwandigen Glasröhren von 16 mm Durchmesser 2—3 Stunden in diffusem Tageslicht resp. Sonnen- oder Uviollicht. Um von den wechselnden Lichtverhältnissen frei zu sein, wurden alle zu vergleichenden Versuche gleichzeitig und gleichlange belichtet. Des besseren Vergleiches wegen waren sämtliche Röhren aus gleich dickem Glase und gleich dimensioniert. Ein Thermostat erwies sich als überflüssig, da diese — wie die meisten photochemischen Reaktionen — einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten hat (vergl. den dritten Teil dieser Arbeit).

Zur Bestimmung der durch die Reaktion verbrauchten Chromsäure wurde ein bestimmtes Volum des Reaktionsgemisches vor und nach der Reaktion mit Jodkalium und verdünntem Thiosulfat titriert. Die Differenz der Titrationen gibt mithin die (absolute) Abnahme der Chromsäurekonzentration. Sie ist in den folgenden Tabellen mit ΔC bezeichnet.

Chinin war in allen Versuchen im Überschuß.

Die Versuchsröhren wurden konaxial mit einem weiteren Glasrohr umgeben. In den Zwischenraum kamen die Flüssigkeiten, die als Lichtfilter dienten.

Tabelle 12.

Reaktionsgemenge: 1 Vol 0,05 n CrO_3, 1 Vol $^1/_2$ % Ch_2SO_4,[1]) 1 Vol $^1/_{16}$ n H_2SO_4.

Lichtfilter	ΔC
Wasser	12,1
0,05 n CrO_3	1,3
$^1/_2$ % Ch_2SO_4	8,9
$CuSO_4$, gesättigt	9,6
$CuSO_4 + NH_3$	9,3

1) Chininsulfat.

Aus der obigen Tabelle geht zunächst die Gültigkeit des Grotthusschen[1]) Gesetzes hervor, nach welchem nur diejenigen Schwingungszahlen wirksam sein können, die absorbiert werden. Es geht ferner hervor, daß das chemisch wirksame Spektralgebiet ein ziemlich enges ist. Es wirken nur die blauvioletten, violetten und die benachbarten ultravioletten Wellen, während kürzere ultraviolette Strahlen (die vom Chininfilter absorbiert werden) relativ unwirksam sind. Dieselben Resultate ergaben auch die spektrophotographischen Untersuchungen, welche ich mit Chromsäure und Chinin einzeln und im Gemisch angestellt habe. Von dem Linienspektrum der Uviollampe ist daher die bei weitem wirksamste Linie λ 404, die von Chromsäure am stärksten, von Chinin am schwächsten absorbiert wird und daher auf das Gemisch am stärksten einwirkt. Durch diesen Umstand wird bei Anwendung der Uviollampe eine annähernde Monochromasie gesichert.

Prüfung der Gültigkeit der theoretischen Annahmen.

1. In der Gleichung (6) ist die Annahme enthalten, daß bei gegebener Lichtart und Belichtungsdauer die chemische Wirkung der Intensität des eindringenden Lichtes proportional ist. — Um Lichtstärken nach Belieben verändern zu können, benutzte ich weißes „Seidenpapier". Da dasselbe in blau und violett keine selektive Absorption zeigt, so kann man das mit einiger Wahrscheinlichkeit auch für das benachbarte Ultraviolett annehmen. Es werden also alle diese Wellenlängen durch eine Lage Seidenpapier in demselben Verhältnis geschwächt. Hierfür spricht auch die Verwendbarkeit von Seidenpapier zu Skalenphotometer im Chromatverfahren.

Bezeichnet man die Transparenzen[2]) der gegebenen Papiersorte mit a (echter Bruch) und setzt die Intensität des eindringenden Lichtes = 1, so ist bekanntlich die Intensität des durch n-Schichten gegangenen Lichtes = a^n. Bei gleicher Belichtung mehrerer Gefäße, welche gleiches Reaktionsgemenge enthalten, aber von 0, 1, 2, 3 Papierschichten umgeben sind, müssen sich also — falls das Gesetz richtig ist — die Abnahmen der Chromsäurekonzentrationen wie $1 : a : a^2 : a^3$ verhalten. Die Transparenz a findet man mithin aus der Gleichung:

$$\sqrt[n]{\frac{\Delta c_n}{\Delta c_0}} = a = \text{const.}$$

---

1) Dieses Gesetz wird meistens Draper zugeschrieben. Prof. Luther machte mich darauf aufmerksam, daß Grotthus schon im Jahre 1817 ausdrücklich die betreffende Beziehung ausgesprochen hatte.

2) Bezeichnung nach Luther, Zeitschr. phys. Chem. **33.** p. 253.

Tabelle 13.

Reaktionsgemenge: 1 Vol. 0,05 n CrO_3, 1 Vol. $^1/_2$ % Ch_2SO_4, 1 Vol. $^1/_{15}$ n H_2SO_4.

n	ΔC	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}$ gef.	$a = \sqrt[n]{\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}}$		$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}$ ber.
0	10,7	1,00	—		1,00
1	7,3	0,68	0,68	0,693	0,69
2	4,9	0,46	0,68		0,48
3	3,6	0,34	0,70		0,33

Wie aus der Tabelle 13 hervorgeht, erweist sich a als praktisch konstant, und die mit Hilfe des Mittelwertes von $a (= 0.693)$ berechneten Werte von $\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}$ stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den beobachteten überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also ceteris paribus der Intensität des eindringenden Lichtes proportional.

2. Auf Grund dieses Befundes kann das Beer-Lambertsche Gesetz für Chromsäurelösungen geprüft werden. Die Versuche von Sabatier[1]) und Settegast[1]) eignen sich dazu nicht vollständig, da sie auf ein Spektralgebiet sich beziehen, welches von meinen hochverdünnten Lösungen praktisch total durchgelassen wurde. Die Prüfung wurde in der Weise vorgenommen, daß Lichtfilter mit Chromsäurelösungen von verschiedener Konzentration benutzt und die Reaktionsgeschwindigkeit hinter diesen Filtern verglichen wurde.

Wenn das Beer-Lambertsche Gesetz gilt, so ist die Intensität des Lichtes, welches eine Schicht D einer Lösung von Chromsäure von der Konzentration C passiert hat, gleich

$$J_0 = J_1 \cdot m^{CD} \tag{9}$$

Hier bedeutet J_0 die Intensität des auf das Reaktionsgefäß fallenden Lichtes, J_1 die Intensität des auf das Filter auffallenden Lichtes, m ist die molekulare Transparenz, die Konzentration C ist in Molen pro Kubikzentimeter ausgedrückt. (Die Verluste durch Reflexion sind vernachlässigt.) Nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes ist die Reaktionsgeschwindigkeit (wir bezeichnen sie mit Rg) in einem System proportional der Intensität des auf das System fallenden Lichtes J_0. Hieraus ergibt sich durch Kombination je zweier Versuche

$$\lg m = \frac{\lg (Rg_1/Rg_2)}{D(c_1 - c_2)} \tag{10}$$

1) l. c.

Tabelle 14.

Reaktionsgemenge: { 1 Vol. 0,05 n CrO_3, 1 Vol. $^1/_2$ % Ch_2SO_4, 1 Vol. $^1/_{15}$ n H_2SO_4.

	Lichtfilter Dicke D = 1 cm	ΔC	$\frac{\Delta C_n}{\Delta C_0}$ gef.
1	Wasser	11,6	1
2	Chromsäure $C = 4 \cdot 10^{-7}$.	8,5	0,73
3	„ $C = 8 \cdot 10^{-7}$.	6,0	0,52
4	„ $C = 16 \cdot 10^{-7}$.	3,9	0,34

Aus der paarweisen Kombination dieser Versuchsdaten ergeben sich nach der Formel (10) folgende Werte für den molekularen Transparenzkoeffizient m:

Kombination der Gefäße	daraus lg m
1 + 2	$-0{,}033 \cdot 10^7$
1 + 3	$-0{,}036 \cdot 10^7$
1 + 4	$-0{,}030 \cdot 10^7$
2 + 3	$-0{,}033 \cdot 10^7$
2 + 4	$-0{,}028 \cdot 10^7$
3 + 4	$-0{,}023 \cdot 10^7$
im Mittel	$\lg m = -0{,}03 \cdot 10^7$
daraus	$m = 10^{-30000}$

Dieser Wert von m ist die Intensität des Lichtes von der Wellenlänge λ 404, welches ein Mol Chromsäure im gelösten Zustande durchstrahlt hat, bezogen auf die ursprüngliche Intensität dieses Lichtes.

Untersuchung des Reaktionsverlaufs.

Die technische Ausführung der Versuche über den Reaktionsverlauf war die folgende: Das Reaktionsgemisch befand sich in einer 50 cm langen dünnwandigen Röhre von 16 mm Durchmesser, welche parallel der Uviollampe dicht neben der letzteren befestigt war (Fig. 16). Durch die Flüssigkeit wurde während der ganzen Reaktionszeit ein dauernder langsamer Strom von Stickstoff durchgeleitet. Von Zeit zu Zeit wurde, ohne die Belichtung zu unterbrechen, 10 ccm der Flüssigkeit mit einer langstieligen Pipette herausgenommen und mit einer ca. $^1/_{120}n$ Natrium-Thiosulfatlösung nach Hinzufügen von überschüssigem Jodkalium titriert. In der Tabelle 15 sind in der

Kolumne C_t gef. die so erhaltenen Konzentrationen der Chromsäure zur Zeit t in Molen pro Kubikzentimeter eingetragen. In der Kolumne C_t ber. sind die nach der Formel (8) berechneten Zahlen eingetragen, wobei für den Ausdruck $\frac{Kq \cdot J_0}{v}$ der Wert 1.25 aus der Anfangsgeschwindigkeit berechnet eingesetzt wurde, für m der Wert $10^{-3 \cdot 10^{5}}$ (s. Seite 101), für l der Wert 1.6 (Durchmesser des Gefäßes).[1])

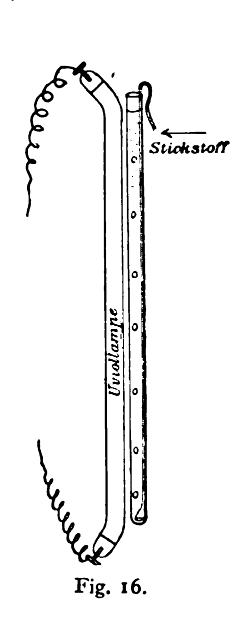


Fig. 16.

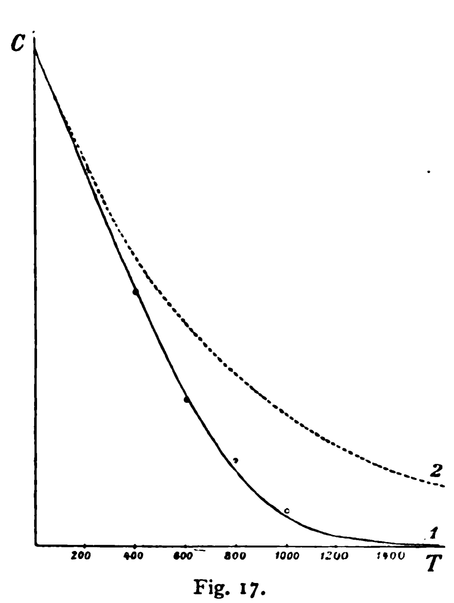


Fig. 17.

Tabelle 15.

Reaktionsgemenge: $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Vol. } 0{,}05 \; CrO_3, \\ 1 \text{ Vol. } {}^1/_2 \, {}^0/_0 \; Ch_2SO_4. \end{array} \right.$

t (Minuten)	C_t gef.	C_t ber.
0	$41{,}6 \cdot 10^{-7}$	$41{,}6 \cdot 10^{-7}$
200	$31{,}4 \cdot 10^{-7}$	$31{,}4 \cdot 10^{-7}$
400	$20{,}8 \cdot 10^{-7}$	$21{,}6 \cdot 10^{-7}$
600	$13{,}2 \cdot 10^{-7}$	$12{,}8 \cdot 10^{-7}$
800	$7{,}3 \cdot 10^{-7}$	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$
1000	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$

1) Wohl ist der Lichtweg l bei Anwendung von zylindrischen Gefäßen nicht für jeden Strahl gleich. Eine geometrische Durchrechnung des Ganges der verschiedenen Strahlen von verschiedener Intensität in zylindrischen Gefäßen zeigt, daß in erster Annäherung man einen mittleren Strahlenweg annehmen kann, der sich nur wenig von dem Durchmesser des zylindrischen Gefäßes unterscheidet.

Die Übereinstimmung ist eine sehr gute.

In der Figur 17 ist die Kurve 1 nach der Formel (7) Seite 97 berechnet. Kurve 2 ist die einer anaktinischen Reaktion erster Ordnung, mit Kreisen sind die Werte C_t gef. aus der Tabelle 15 eingetragen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der theoretische Verlauf einer photochemischen Reaktion mit einem lichtempfindlichen Stoffe unter Berücksichtigung der Abnahme der Absorption mit dem Fortschritte der Reaktion berechnet.

2. Es wurden die für die Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure gemachten Voraussetzungen geprüft.

3. Es wurde der Reaktionsverlauf der Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure experimentell untersucht und innerhalb der Versuchsfehler als übereinstimmend mit der Theorie gefunden.

Teil III.

Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktionen.

Es ist vielfach früher die Ansicht ausgesprochen worden, daß das Licht nur katalytisch eine auch im Dunkeln langsam verlaufende Reaktion beschleunigt. Indes mehren sich seit einiger Zeit die Gründe dafür, daß der „Mechanismus" der Lichtreaktionen sich wesentlich von dem der freiwillig im Dunkeln verlaufenden unterscheidet. Für diese spezifische Wirkung des Lichtes sprechen nicht nur theoretische Gründe, sondern auch die überaus zahlreichen experimentell bekannten Fälle, wo im Licht ganz andere Endprodukte entstehen, als im Dunkeln.[1])

Ein fernerer Grund für die Annahme, daß lichtempfindliche Reaktionen sich wesentlich von den im Dunkeln verlaufenden unterscheiden, liegt in der großen Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Während bei anaktinischen Reaktionen die sehr allgemeine Beziehung besteht, daß der Temperaturkoeffizient für je 10^0 Temperaturerhöhung den Wert 2—3 hat, scheint bei photochemischen

1) Vergl. z. B. die Bemerkung auf Seite 79: Richter-Anschütz, Organ. Chemie. I. (9. Aufl. 1900).

Reaktionen ein, ebenso allgemeines, Gesetz zu bestehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei 10° Temperaturerhöhung höchstens im Verhältnis von 1 zu 1,4 sich ändert.

Es sind leider nur sehr wenige photochemische Vorgänge bei verschiedenen Temperaturen quantitativ untersucht. In der Literatur habe ich folgende Beispiele gefunden:

Reaktion zwischen Oxalsäure und Eisenchlorid.[1])

Umsatz		
Umsatz bei 33° = 5,65	bei 3° = 5,55	daraus $\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1,007$
Umsatz bei 44° = 13,65	bei 4° = 13,25	$\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1,007$
Umsatz bei 35° = 14,35	bei 5° = 12,1	$\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1,058$

Im Mittel $\frac{K_{T+10}}{K_T} = \mathbf{1,024}$

Umwandlung von Styrol in das metamere Metastyrol.[2])

Umsatz bei 35° = 0,103
bei 3° = 0,040

daraus $\frac{K_{T+10}}{K_T} = \mathbf{1,34}$

Reaktion zwischen Oxalsäure und Quecksilberchlorid.[3])

Umsatz bei	daraus $\frac{K_{T+10}}{K_T}$
0° = 100	
	1,07
8° = 105,3	
	1,09
15° = 111,2	
	1,12
25° = 125,0	
	1,07
30° = 139	
	1,27
40° = 177	
	1,23
48° = 209	
	1,36
60° = 304	
	1,28
80° = 506	
im Mittel	**1,19**

1) Lemoine, Ann. Chim. Phys. [VII.] **6.** 448, 1855.
2) Lemoine, Compt. Rend. **129.** 717, 1899.
3) Eder-Valenta, Beiträge z. Photochemie. 1904. II. 11.

Umwandlung von Antracen in Diantracen.[1])

Reduzierte Geschwindigkeit	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
bei 154° = 21,0	**1,21**
bei 167° = 26,9	

Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff.[2])

Geschwindigkeit	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
bei 11° = 22 }	1,18
30,5° = 31 }	1,15
46° = 38 }	1,30
60° = 56	
im Mittel	**1,21**

Zersetzung der Bromsilbergelatine.

1. Nach den Versuchen von Lumière:[3])

Geschwindigkeit bei	$\frac{K_{T+10}}{E_T}$
+ 20° = 350—400	**1,03**
— 190° = 1	

2. Nach den Versuchen von Schellen:[4])

Empfindlichkeit bei	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
— 32° = 0,663	**1,00**
+ 90° = 0,664	

Reaktion zwischen Chromsäure und Chinin.[5])

Umsatz bei	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
60—70° = 9,8	**1,04**
20—25° = 7,6	

1) Luther und Weigert, Z. f. phys. Chem. **51.** p. 319.

2) Bevan, Proc. Camb. Phil. Soc. V. **12.** p. 398. Da bei Temperaturerhöhung auch die Dampftension des Wassers erhöht wird, also die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert wird, so ist der Temperaturkoeffizient in der Tat noch kleiner.

3) Lumière, Compt. Rend. **128.** 359.

4) Precht, Archiv f. wiss. Phot. **1.** p. 58.

5) Eigene Versuche.

Die Werte von $\frac{K_{T+10}}{K_T}$ sind in der Tabelle 16 zum besseren Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 16.

Reaktion	$\frac{K_{T+10}}{K_T}$
Oxalsäure + Eisenchlorid	1,02
Styrol ⟶ Metastyrol	1,34
Oxalsäure + Quecksilberchlorid . . .	1,19
Antracen ⟶ Diantracen	1,21
Chlor + Wasserstoff	1,21
Bromsilbergelatine (Lumière) . . .	1,03
„ „ (Schellen) . . .	1,00
Chromsäure + Chinin	1,04
Im Durchschnitt	1,13

Vor einigen Jahren hat Ostwald die Vermutung ausgesprochen, daß die photochemischen Reaktionen denselben Charakter tragen, wie die anaktinischen bei sehr hoher Temperatur. Die vorstehenden Ausführungen bestätigen diese Analogie, da doch, wie bekannt, der Temperaturkoeffizient der anaktinischen Reaktionen im allgemeinen mit der Temperatur abnimmt und bei sehr hohen Temperaturen gegen 1 zu konvergieren scheint. Da auch der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktionen sehr nahe zu 1 im allgemeinen ist, so scheint es, daß auch in dieser Hinsicht die Ostwaldsche Vermutung bestätigt wird.

Auf die zahlreichen scheinbaren Ausnahmen von der Ostwaldschen Vermutung will ich hier nicht näher eingehen, indes darf nicht vergessen werden, daß bei zahlreichen photochemischen Vorgängen wir nicht die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion, sondern einer komplizierten Reaktionsfolge messen. In diesem Sinne bilden die Ausführungen von Kanitz[1]) keinen Widerspruch gegen den allgemeinen Satz, daß der Temperaturkoeffizient rein photochemischer Reaktionen klein ist. Kanitz findet, daß der Temperaturkoeffizient der Kohlendioxydassimilation zwischen 2 und 3 liegt, doch spielen gerade bei diesem Vorgang verschiedene Neben-

1) Kanitz, Zeitschr. f. Elektroch. 1905. Nr. 42.

reaktionen, wie Diffusion, anaktinische Vorgänge usw. sicher eine große Rolle.

Zusammenfassung.

Es wurde die allgemeine Regel aufgefunden, daß der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen im Gegensatz zu dem der anaktinischen Vorgänge sehr klein ist.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institute von Prof. Ostwald in Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Subdirektor Prof. Luther für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielfachen Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Referate.

Briefkasten.

Bemerkung zu Herrn Prof. Abeggs Ausführungen über die Theorie photographischer Prozesse. (Vergl. diese Zeitschr. Bd. III. S. 472.)

Herr Prof. Abegg war so freundlich, uns in bezug auf die Gleichgewichtskonstante des Eisenoxalatkomplexes eine briefliche Mitteilung zu machen und uns auf den Unterschied zwischen unseren Resultaten (Trans. Chem. Soc. 1905. 57, 189; diese Zeitschr. III. 289. 1905) und den von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Schäfer erhaltenen aufmerksam zu machen, sowie auch auf die wahrscheinliche Ursache der Differenz. Diese beruht auf einer irrtümlichen Berechnung der Molekelzahl von $Fe(C_2O_4)_2''$ aus der Permanganattitration (vergl. Trans. Chem. Soc., l. c.), und die neuangestellte Berechnung ergab 0,39 bei 20°, in guter Übereinstimmung mit Abegg und Schäfers Zahl 0,37 bei 25°.

Die Theorie der Eisenentwickler ist ausführlicher als auf S. 320, Bd. III dieser Zeitschr. in einer späteren Abhandlung (l. c. S. 443) beschrieben worden; aber sicherlich ist, wie wir anerkannt haben, die theoretische Grundlage für die Entwicklungsprozesse vor einigen Jahren durch die Arbeiten von Abegg, Luther, Schaum u. a. gegeben worden (Archiv f. wiss. Phot. I und II). Unsere Untersuchungen sollen die Bedeutung der Diffusion und anderer physikalischer Prozesse für den Entwicklungsvorgang klarstellen und besonders auch eine quantitative Arbeitsmethode festlegen, nach welcher die photographischen Größen verfolgt und zahlenmäßig ausgedrückt werden können.

S. E. Sheppard und C. E. K. Mees.

(Aus dem Englischen übersetzt von Ella Schaum.)

Bücherbesprechungen.

Karl Schwier. Die Liebhaber-Photographie. Hillgers illustrierte Volksbücher Bd. 51. Kl. 8⁰. 124 S. mit 68 Abbildungen. Berlin, Leipzig, H. Hillger. M. —.30, geb. M. —.50.

Hand in Hand mit den dankenswerten Bestrebungen mehrerer Verlagsbuchhandlungen, gute und billige Unterhaltungslektüre zu bieten, gehen die erfreulichen Bemühungen, auch gemeinverständliche Abhandlungen aus den verschiedenen Wissensgebieten zu möglichst niedrigen Preisen zu liefern. Der Hillgersche Verlag bringt seit einiger Zeit kleine Monographien auf den Büchermarkt, unter denen auch die Naturwissenschaften Berücksichtigung gefunden haben. Der vorliegende Band schildert die geschichtliche Entwicklung der Photographie und beschreibt sodann klar und übersichtlich Apparate, Materialien und Methoden des photographischen Arbeitens. Karl Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Johann Ambrosius Barth, Leipzig. Verlagsverzeichnis über die Jahre 1881—1905. Das 116 Seiten starke Verzeichnis ist im Anschluß an den 100jährigen Verlagskatalog 1780—1880 abgefaßt und legt beredtes Zeugnis ab von der fruchtbaren Tätigkeit des rührigen Verlags.

La Chambre Syndicale des Fabricants et des Négociants de la Photographie, 54, rue Etienne-Marcel, Paris. Président: Charles Mendel. Prospekt über die Internationale Ausstellung für Photographie zu Paris, Juli 1906.

Voigtländer & Sohn, Braunschweig. Alpinliste Nr. 7. Beschreibung der Metallkamera „Alpin". Die Kamera 9×12, Querformat, ist ganz in Metall gearbeitet und für alle klimatischen Verhältnisse geeignet. Umfang, geschlossen mit Mattscheibenrahmen: $3,8 \times 11 \times 14,5$ cm. Preis mit Voigtländer Dynar 12 cm Öffnung 1 : 6 in Automatverschluß, mit sechs Metallkassetten Mk. 150.—. Filmpack-Kassette für 12 Film M. 6.—.

Dr. G. P. Drossbach & Co., Freiberg i. Sa. Preisliste über Mineralien und Präparate der seltenen Erden.

Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Photographische Abteilung. Muster eines panchromatischen Sensibilisators.

I. Ausstellung künstlerischer Stereoskopbilder zu Wien, 20. Juni bis Ende August 1906, mit Preisverteilung. Komite: Redaktion des „Photo-Sport", Wien III, Hauptstraße 95.

Dr. M. Edelmann jun., München. I. Mitteilung aus dem physikalisch-mechanischen Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann. Ein kleines Saitengalvanometer mit photographischem Registrierapparat. 15 Seiten mit 15 Abbildungen.

Gust. Meissner, Mechanisch-optische Werkstätte, Berlin NW 5, Salzwedelerstr. 15. Preisliste über Instrumente für Astronomie und Physik. 1905. 32 Seiten, reich illustriert.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 4.

Notiz über die zeitliche Abnahme des Dämmerungslichts.

Von Ejnar Hertzsprung.

Mit 1 Figur.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung des im Titel erwähnten Verhältnisses zu bekommen, habe ich die Stärke des blauen Himmelslichtes mittels nackten Veloxpapieres[1]) in der folgenden primitiven Weise gemessen.

Die Beobachtungen geschahen in Kopenhagen 9. Juni 1905, Wahrer Sonnenmittag 12^{09}, Sonnenuntergang 8^{47} mitteleuropäischer Zeit. Deklination der Sonne 22° 56′ n., geogr. Breite des Ortes 55° 41′ n., Länge $50\frac{1}{2}$ min. östl. v. Gr. Der Himmel war blau während der ganzen Beobachtungszeit[2]).

Bei der Anfangshelligkeit des Himmelslichtes (etwa von 8—9 Uhr Nachm.) wurde das nackte Veloxpapier am Boden eines 65·4 cm langen Rohres angebracht, und in den lichtdichten Verschluß des anderen Endes des Rohres ein Loch von 1·6 cm Durchmesser geschlagen. Durch dieses Loch schien während einer gemessenen Zahl von Sekunden das Licht von einem entsprechenden Stückchen des Zenithimmels. Wird angenommen, daß die Wirkung des ganzen Himmelsgewölbes auf horizontaler Fläche dieselbe ist, welche sie sein würde, falls der Himmel überall die Helligkeit des Zenits hätte[3]), so wird das Verhältnis der gemessenen Intensität zu der des gesamten Himmels gleich $\sin^2 \alpha$, wo α der anguläre Radius des Loches vom Papiere aus gesehen ist. Später (etwa von $9—9\frac{1}{2}$ Uhr Nachm.) wurde das Rohr, dessen innere Weite 6·3 cm betrug, offen verwendet. Hiernach berechnet sich, daß zu den Logarithmen der gefundenen relativen Intensitäten bezw. 3·83 und 2·64 addiert werden muß, um die Werte auf die Wirkung des gesamten Himmelsgewölbes zu reduzieren (Tab. 1, Säule VII). Bei den letzten Messungen (etwa von $9\frac{1}{2}—10\frac{1}{4}$ Uhr Nachm.) wurde das Papier horizontal in einem Dachfenster gelagert frei dem Lichte ausgesetzt. Wegen des Schattens

des Daches und eines Schornsteines wurden für die zwei verwendeten Fenster (*Df* 1 u. 3, *H* = Hof) wie oben logarithmische Korrektionen von bezw. ·15 und ·1 in Rechnung gezogen (Säule VII).

Tabelle 1.

Expositions- Anfang I	Schluß II	Zeit III	Beobachtungsort IV	$\log \frac{240}{\text{Expositionszeit}}$ V	Vergleichsskala VI	Reduktion auf das gesamte Himmelsgewölbe VII	Logarithmus der Intensität gef. VIII	ber. IX	gef. — ber. X
h m s	h m s	sek.							
7 59 50	8 00 00	10	*H*	1·38	·4	3·83	5·61	5·58	+·03
8 09 00	10 00	60	*H*	·6	·97	3·83	5·40	5·45	—·05
8 16 00	18 00	120	*H*	·3	1·19	3·83	5·32	5·36	—·04
8 25 00	26 00	60	*H*	·6	·79	3·83	5·22	5·19	+·03
8 31 30	33 30	120	*H*	·3	·94	3·83	5·07	5·07	+·00
8 43 00	45 00	120	*H*	·3	·57	3·83	4·70	4·80	—·10
8 47 40	49 42	122	*H*	·3	·59	3·83	4·72	4·67	+·05
8 53 00	57 00	240	*H*	·	·57	3·83	4·40	4·50	—·10
9 00 10	00 29	19	*H*	1·1	·80	2·64	4·54	4·34	+·20
9 03 45	04 15	30	*H*	·9	·77	2·64	4·31	4·23	+·08
9 08 00	09 00	60	*H*	·6	·80	2·64	4·04	4·09	—·05
9 12 30	13 30	60	*H*	·6	·72	2·64	3·96	3·92	+·04
9 18 00	20 00	120	*H*	·3	·70	2·64	3·64	3·68	—·04
9 26 00	30 00	240	*H*	·	·65	2·64	3·29	3·30	—·01
9 34 55	35 00	5	*Df* 1	1·68	1·1	·15	2·93	2·99	—·06
9 44 30	44 45	15	*Df* 1	1·2	1·2	·15	2·55	2·52	+ 03
9 46 20	46 35	15	*Df* 1	1·2	1·1	·15	2·45	2·43	+·02
9 48 30	49 30	60	*Df* 1	·6	1·5	·15	2·25	2·32	—·07
9 50 45	51 15	30	*Df* 1	·9	1·2	·15	2·25	2·21	+·04
9 57 45	58 15	30	*Df* 1	·9	·7	·15	1·75	1·81	—·06
10 00 00	01 00	60	*Df* 1	·6	·9	·15	1·65	1·73	—·08
10 02 00	02 30	30	*Df* 1	·9	·6	·15	1·65	1·64	+·01
10 06 20	07 20	60	*Df* 3	·6	·75	·1	1·45	1·36	+·09
10 09 00	11 00	120	*Df* 3	·3	·9	·1	1·3	1·20	+·10
10 12 00	14 00	120	*Df* 1	·3	·75	·15	1·2	1·05	+·15
10 15 00	17 00	120	*Df* 3	·3	·75	·1	1·15	·88	+·27
10 18 20	21 30	190	*Df* 3	·1	·7	·1	·9	·66	+·24

Die in Säule VI erwähnte Vergleichsskala war mittels einer Petroleumlampe hergestellt, welche durch Expositionszeiten, die mit einem Faktor von $\sqrt[3]{2}$ ($\log \sqrt[3]{2}$ = ·100) abfielen (Produkte von 2^n und 19, 15 oder 12 Sekunden), auf das Veloxpapier in 1 m Entfernung eingewirkt hatte.

Wie oben ausgeführt, wurde die Intensität des zu messenden Lichtes zuerst durch Abblendung geregelt und erst in zweiter Linie das Gesetz Schwärzung = f (A, Intensität $\times$ Expositionszeit) voraus-

gesetzt. Es ist aber noch zu erinnern, daß eine Verdoppelung der Einwirkungszeit nicht genau dieselbe Wirkung für Licht der Petroleumlampe und des Himmels zu haben braucht, da diese beiden Lichtarten verschiedener spektraler Zusammensetzung sind. Es scheint aber berechtigt, diesen Umstand bei der obigen vorläufigen Orientierung unberücksichtigt zu lassen.

Die Werte der Säule IX wurden nach der Formel

$$\log\left(\log \frac{I_0}{I\varphi}\right) = 10{\cdot}805 - 7{\cdot}61 \operatorname{cosec} \frac{\varphi}{2} \text{ berechnet.}$$

Es bezeichnet hier $I\varphi$ die relative Beleuchtungsintensität auf horizontaler Fläche des gesamten Himmels in bezug auf nacktes Veloxpapier, wenn die wahre Zenitdistanz der Sonne (d. h. außerhalb der Atmosphäre oder ohne Refraktion) φ^0 beträgt; $\log I_0$ wurde gleich 5·95 gesetzt.

Erst von etwa 10 Uhr (φ = ca. 97^0) zeigen die berechneten Werte systematische und zwar negative Abweichungen von den gefundenen. Es wäre möglich, daß bei diesen kleinen Helligkeiten die Stadtbeleuchtung Einfluß haben könnte[4]).

Nach der erwähnten Formel berechnen sich weiter die in Tab. 2 angeführten Werte.

Tabelle 2.

φ I	II	log I III	φ I	II	log I III
°	h m		°	h m	
0		(5·95)	91	8 43	4·58
85	7 47½	5·60	92	8 53½	4·27
86	7 56	5·51	93	9 4½	3·89
87	8 5	5·39	94	9 16	3·44
88	8 14	5·24	95	9 28	2·90
89	8 23½	5·06	96	9 41	2·28
90	8 33	4·85	97	9 55	1·54
91	8 43	4·58	98	10 10½	(·68)

Es bedeutet hier:

I = Zenitdistanz φ der Sonne außerhalb der Atmosphäre.

II = Stundenwinkel der Sonne zu Kopenhagen 55° 41′ n. Br. am 9. Juni 1905.

III = Logarithmus der relativen Intensität des ultravioletten Lichts des Zenithimmels, nach der obigen Formel $\log(\log I_0 / I_\varphi) = 10{\cdot}805 - 7{\cdot}61 \operatorname{cosec} \varphi/_2$ berechnet.

Die gefundenen Zahlen dürfen nur als ganz vorläufig betrachtet werden, können jedoch einen Begriff von den Werten geben, welche bei einer genaueren Untersuchung zu erwarten sind.

Da die Zenitdistanz um Mittag ein Minimum und bei Mitternacht ein Maximum passiert, verläuft die zeitliche log I-Kurve auf

einer Strecke annähernd geradlinig. So findet man aus obigen Messungen, daß I während dieser Zeit durch ca. 20 Minuten auf $^1/_{10}$ des Anfangswertes abnimmt, oder auf etwa $^4/_5$ (1 „Grad Scheiner“) in 2 Minuten. —

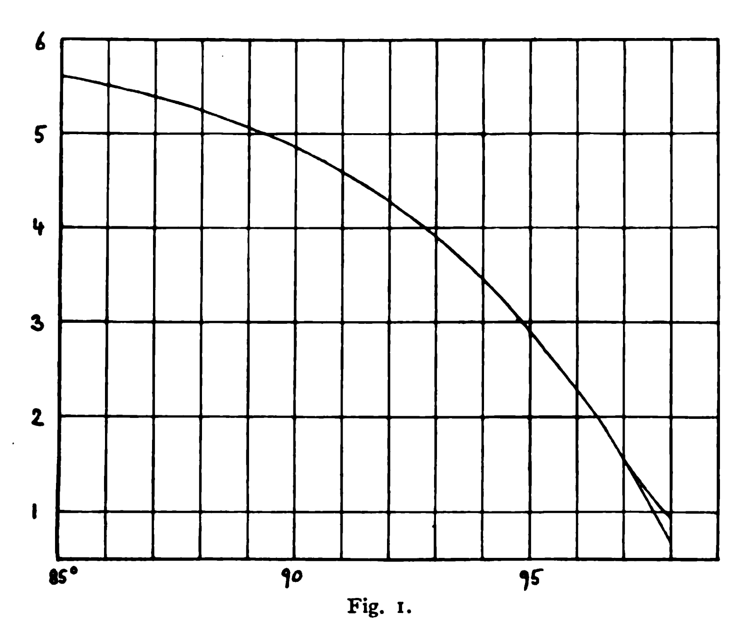


Fig. 1.

Abszisse: Zenitdistanz der Sonne außerhalb der Atmosphäre.
Ordinate: Log. der rel. Beleuchtungsintensität des Himmelslichts auf einer horizontalen Fläche in bezug auf nacktes Veloxpapier.

Ist die Intensität schwach, so daß es notwendig ist, das photographische Papier längere Zeit dem Himmelslichte auszusetzen, um eine passende Schwärzung zu erhalten, so kommt die folgende, auch bei anderen Arbeiten auftretende Aufgabe vor.

Wird die Intensität des Lichtes i und die Einwirkungszeit t genannt, so hat man

$$\ln i = a + b\,t,$$

und durch die erhaltene Schwärzung wird beobachtet

$$\int_{t_1}^{t_2} i\,dt$$

Es fragt sich nun:

Zu welcher Zeit t_x hat eine solche Intensität i_x geherrscht, daß diese Intensität i_x von t_1 bis t_2 wirkend dieselbe Schwärzung wie die gemessene hervorgerufen haben würde?

Man hat

$$\int_{t_1}^{t_2} i\,dt = \int_{t_1}^{t_2} e^{a+bt}\,dt = \frac{1}{b}\left(e^{a+bt_2} - e^{a+bt_1}\right) = i_x(t_2 - t_1)$$

$$\ln\frac{e^{a+bt_2} - e^{a+bt_1}}{b(t_2 - t_1)} = \ln i_x = a + b\,t_x$$

$$\ln\frac{e^{bt_2} - e^{bt_1}}{b(t_2 - t_1)} = b\,t_x$$

$$t_x = \frac{1}{b}\ln\frac{e^{b(t_2-t_1)} - 1}{b(t_2 - t_1)} + t_1$$

Die Reihenentwicklung dieses Ausdruckes ergibt

$$t_x = t_1 + \tfrac{1}{2}(t_2 - t_1) + \frac{b}{24}(t_2 - t_1)^2 \pm \frac{b^2}{\infty}(t_2 - t_1)^3 \ldots\ldots$$

Beispiel:

$$\frac{d\log i}{dt} = -\frac{1}{20\ \text{Min.}}$$

$$t_2 - t_1 = 10\ \text{Min.}$$

Es wird dann

$$b = -\frac{1}{20\log e} = -\cdot 115\ (t\ \text{in Minuten})$$

$$t_x = t_1 + 5 - \cdot 48 = t_1 + 4{\cdot}52\ \text{Min.}$$

In der Abenddämmerung ist b negativ, im Morgen positiv.

Anmerkungen.

1) Velox ist ein Chlorbromsilber-Entwicklungspapier. Es wurde die Sorte „special portrait" benutzt. Aufnahmen des Sonnenspektrums zeigen erst bei längeren Expositionszeiten Wirkung des Lichts von größerer Wellenlänge als $\cdot 4\ \mu$, so daß bei summarischen Messungen des Himmelslichts mittels Veloxpapier nur der ultraviolette Teil in Betracht kommt.

2) Der Mond stand um 10 Uhr abends noch etwa 20^0 über dem Horizonte. Die optische Lichtstärke des Vollmondes ist rund 500000 mal schwächer als die der Sonne, und da der Mond nahe am ersten Viertel war, können wir sagen, daß die durch ihn erzeugte ultraviolette Helligkeit des Himmels wenigstens 10^6 mal kleiner als die des blauen Tageshimmels sein wird. Für letzteren haben wir aber $\log I =$ ca. 6 gesetzt und der kleinste gemessene Wert von $\log I$ betrug ca. 1. Wir können deshalb annehmen, daß der Einfluß des Mondes oben vernachlässigt werden darf.

3) Vergl. Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **108.** 193. 1859. Die genannten Forscher geben (S. 227) an, daß bei Sonnenuntergang der ganze blaue Himmel eine horizontale Fläche etwa 900 mal stärker optisch beleuchtet als ein Zenitstück des Himmels von dem Areale $2\pi/1000$, oder $1{\cdot}8$ mal stärker, als wenn der Himmel

überall die Helligkeit des Zenits hätte, indem $\sin^2 \varrho =$ ca. $^1/_{500}$, wo ϱ der anguläre Radius des Zenitkreises von dem Areale $2\pi/1000$ ist und $^{900}/_{500} = 1{\cdot}8$. Da aber die optisch hellsten Teile des Dämmerungshimmels gegen den Horizont hin, wo sich die Sonne befindet, auch die gelblichsten sind, wird das ultraviolette Himmelslicht wahrscheinlich gleichmäßiger verteilt sein.

4) Nach Newcomb (Astrophys. Journ. **14.** 297. 1901) kann man annehmen, daß der gestirnte Nachthimmel eine horizontale Fläche optisch ebenso stark beleuchtet, als ein Stern der Größe — 6 im Zenit, was etwa ·0005 Meterhefnerkerzen entspricht. Der blaue Himmel beleuchtet bei Sonnenuntergang eine horizontale Fläche mit schätzungsweise 2000 M.H.K. oder etwa 400000 mal stärker als der gestirnte Nachthimmel. Nimmt man an, daß die optische Helligkeit des Dämmerungslichts zeitlich ebenso wie die gemessene ultraviolette abnimmt, so wird die Beleuchtungsintensität des blauen Himmels bei 98° Zenitdistanz der Sonne noch ca. ·2 M.H.K. betragen oder ca. 400 mal mehr als das Gesamtlicht des Nachthimmels. — Vergl. auch Abney, Proc. Roy. Soc. **59.** 314. 1896; G. J. Burns, Astrophys. Journ. **16.** 166. 1902.

(Eingegangen am 3. März 1906.)

Die Objektivbrennweite und ihr Einfluß auf die Perspektive.

Von K. Martin.

(Mitteilung der Rathenower optischen Industrieanstalt, vorm. E. Busch, A.-G.)

Mit 2 Figuren.

Die Abbildung eines Gegenstandes in der photographischen Kamera ist dem Wesen nach eine Zentralprojektion.

Der Mittelpunkt des Aufnahmeobjektivs ist das Projektionszentrum, durch das die vom Objekt kommenden Strahlen hindurchgehen, um beim Auftreffen auf die Platte oder Mattscheibe die perspektivische Abbildung zu erzeugen.

Sieht man von etwaigen Verzeichnungsfehlern des Objektivs ab, dann wird ein am Orte des Objektivs *gedachtes* Auge genau den gleichen Eindruck empfangen, gleichgültig ob es den Gegenstand selbst oder seine Projektion auf der Mattscheibe sieht.

Betrachten wir einmal einige Fälle der Abbildung unter der Annahme, daß verschieden lange Brennweiten verwendet werden, um ein Bild *gleicher* Vergrößerung (oder Verkleinerung) zu erhalten; das Verhältnis des Objektivabstandes vom Gegenstand zur Brennweite (genauer Schnittweite) des Objektivs muß dann ein konstantes

sein. Angenommen, man wolle einen Würfel, dessen Vorderfläche mit der Mattscheibenebene parallel ist, projizieren; Fig. 1 stellt einen Schnitt dar durch das Objektivzentrum, senkrecht zur Mattscheibenebene. Liegt das Projektionszentrum (Objektiv) sehr nahe dem

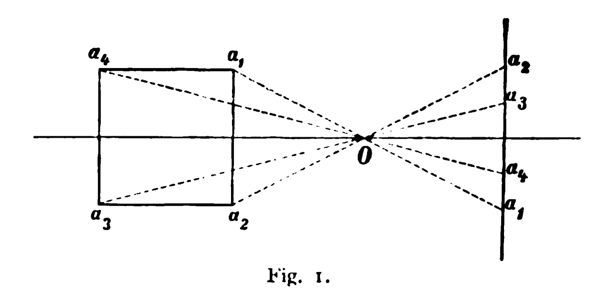


Fig. 1.

Würfel, z. B. in einer Entfernung gleich der Kante des Würfels, dann wird das Abbild a_3 a_4 der hinteren Kante a_3 a_4 nur halb so groß erscheinen als das Bild a_1 a_2 der vorderen Kante a_1 a_2. Läßt man das Objektiv nach rechts sich entfernen unter entsprechender Verlängerung der Brennweite (damit Vergrößerung konstant bleibt), so wird das Verhältnis der vorderen Würfelkante zur hinteren im Bilde sich immer mehr der *Eins* nähern, bis in *dem* Fall, wo das Projektionszentrum ins Unendliche rückt (Parallelprojektion), beide Kanten gleich groß erscheinen.

Für jede Lage des Projektionszentrums zum Objekt gibt es somit ein anderes perspektivisches Bild; die Bilder sind *nicht* genau ähnlich, sobald es sich um Abbildung räumlicher Gegenstände handelt, und es ist leicht einzusehen, daß nur *dann* der richtige Eindruck des Bildes gewahrt ist, wenn man das fertige Bild aus *der* Entfernung betrachtet, die es bei der Abbildung in bezug auf das Projektionszentrum hatte.

In die photographische Praxis übersetzt heißt das: ein Bild muß stets aus einer Entfernung betrachtet werden, die etwa der Brennweite des Aufnahmeobjektivs gleichkommt.

Diese Bedingung wird nun bei den meisten photographischen Aufnahmen nicht erfüllt.

Fast alle 9×12-Apparate z. B. besitzen ein Objektiv von 12 bis 15 cm Brennweite, während es (aus Gründen der Akkommodation) keinem Menschen einfällt, ein 9×12-Bild aus 12—15 cm Entfernung zu betrachten, vielmehr stets aus einem Abstand, der etwa doppelt so groß ist.

Die Folge davon ist, daß solche Bilder hinsichtlich ihrer Perspektive unnatürlich erscheinen, und schon seit langem ist deshalb von berufener Seite empfohlen worden, auch bei Landschaftsaufnahmen eine längere Brennweite zu verwenden, wie dies in der Porträtphotographie bisher schon bewußt oder unbewußt stets geschehen war.

Soweit Stativkameras mit genügend langem Auszug benutzt werden, läßt sich diese Forderung leicht verwirklichen; die große Menge der Amateurphotographen jedoch verwendet Kameras, die für möglichst kleine Objektivbrennweiten konstruiert sind mit Rücksicht auf die Kompendiosität. Der Auszug beträgt selten mehr als 15—16 cm, und selbst der vielfach angebrachte doppelte Bodenauszug ist ein sehr fragwürdiger Notbehelf, um längere Brennweiten in Ausnahmefällen anzuwenden. Die für solche Zwecke meist benutzte Hinterlinse eines Doppelobjektivs ist in den häufigsten Fällen nur mit erheblicher Abblendung zu benutzen, wodurch der Zweck der Handkamera in Frage gestellt wird.

Herr Prof. Bruno Meyer forderte deshalb in einem sehr lesenswerten Aufsatze (Phot. Korr. 1905. Heft 539—542), daß die Kamerafabrikation auf die Verwendung längerer Brennweiten gebührend Rücksicht nehmen solle; ich glaube aber, daß er damit tauben Ohren predigt.

Bereits vor Erscheinen des erwähnten Aufsatzes ging ich, im Frühjahr 1905, daran, die Schwierigkeit durch Anwendung eines entsprechend konstruierten Teleobjektivs zu heben.

Das letztere hat bekanntlich den Vorzug, bei relativ langer Brennweite nur einen kurzen Kameraauszug zu beanspruchen, weil bei ihm der Hauptpunkt — vermöge der eigenartigen optischen Konstruktion — erheblich *vor* das Objektiv verlegt ist, während er sich beim gewöhnlichen Objektiv etwa in der Blendenebene befindet.

Die Rechnungen ergaben, daß es sehr wohl möglich ist, ein Teleobjektiv schwacher Vergrößerung zu konstruieren, das in bezug auf Lichtstärke und Bildschärfe etwa einem guten Aplanaten entspricht. Natürlich mußte — um eine gute Schärfenzeichnung zu erreichen — auf die sonst bei Teleobjektiven übliche Veränderlichkeit der Brennweite verzichtet werden.

Von der Annahme ausgehend, daß die Distanz, aus der man gewöhnlich ein 9×12-Bild betrachtet, etwa 25 cm beträgt, ergibt sich von selbst die Brennweite des Objektivs, und aus dem Um-

stand, daß die vorhandenen Kameras einen Auszug von etwa 15 cm besitzen, die Schnittweite (Kameraauszug) des Objektivs. Unter diesen Verhältnissen war es möglich, dem Objektiv einen kurzen Bau zu geben, so daß es in die meisten Handkameras mit Verschlüssen montiert werden kann.

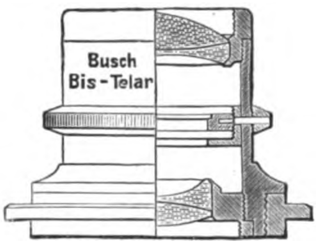


Fig. 2.

Das neue Teleobjektiv (Fig. 2) wird jetzt von der Rathenower Optischen Industrieanstalt, vorm. E. Busch, A.-G., Rathenow, unter dem Namen „Busch Bis-Telar F: 9" in den Handel gebracht, und die Prospekte, die genannte Firma versendet, zeigen in Wort und Bild die Vorteile, die das neue Objektiv gegenüber den kurzbrennweitigen Objektiven aufweist.

(Eingegangen am 25. März 1906.)

Eine Methode, das Newton-Helmholtzsche Farbendreieck zu projizieren.

Von M. Seddig.

Mit 2 Figuren.

Das Newtonsche Farbendreieck läßt sich durch Projektion prinzipiell in der Weise darstellen, daß drei, die Grundfarben *rot*, *grün* und *indigoblau* aussendende Dreiecke zusammen auf die nämliche Stelle des Projektionsschirms entworfen werden, wobei jedoch die Projektion so zu erfolgen hat, daß erstens jedes der drei Einzeldreiecke eine von seiner Spitze aus und nach der Basis zu *gleichmäßig abnehmende* Helligkeit hat und daß zweitens die verschiedenfarbigen Helligkeitsmaxima nach den drei verschiedenen Ecken orientiert liegen.

Die Versuche, solch eine vollkommen kontinuierliche und für die drei Dreiecke ganz gleiche Helligkeitsabstufung zu erhalten, bereitete zunächst einige Schwierigkeiten; denn weder abgetönte Dia-

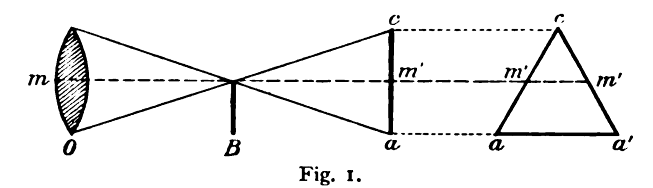


Fig. 1.

positive, noch keilförmige Tröge, die mit graugefärbten Flüssigkeiten gefüllt vor die betreffenden Dreiecke gebracht wurden, gaben befriedigende Resultate.[1]) — Von der Verwendung geeignet rotierender Sektoren wurde Abstand genommen, als es sich zeigte, daß der Zweck in einfachster und vollkommenster Weise durch eine geeignete Abblendung zu erreichen war.

Die Art dieser Abblendung ist aus der schematischen Fig. 1 erkennbar. In dieser Figur stellt *a c* einen Schnitt durch ein dreieckiges Diaphragma dar, bei dem die Dreieckspitze bei *c* und die Basis bei *a* zu denken ist. In der Mitte zwischen *a c* und dem projizierenden Objektiv *O* befindet sich eine nur bis zur Axe *m m'* reichende Blende *B*. Diese Blende bewirkt nun, daß die Dreieckspitze *c* durch die *ganze* Öffnung des Objektivs, also mit *maximaler* Helligkeit abgebildet wird, während für die übrigen Teile der Dreiecksfläche immer ein Teil des Objektivs abgeblendet ist; für die Mittelpartien *m' m'* der Dreiecksfläche z. B. das *halbe* Objektiv, so daß sich diese Stellen auch nur mit halber Helligkeit auf den Schirm projizieren usw., bis schließlich für *a* das *ganze* Objektiv abgeblendet ist, so daß von der Basis aus überhaupt kein Licht mehr zur Projektion gelangt.

Fig. 2 veranschaulicht den nach diesem Prinzip konstruierten Apparat. Teil *D* enthält die drei dreieckigen Diaphragmenausschnitte, die von rechts her mittels Bogenlampe und Mattscheibe *diffus* erleuchtet werden und von denen jeder dem *a c* der Fig. 1 entspricht. Im Teil *O* befinden sich die drei Projektionsobjektive, welche durch Mikrometerschrauben in der Ebene senkrecht zur optischen Axe verschiebbar sind, damit die Einzeldreiecke bequem

1) W. von Bezold gab 1885 eine Methode an, bei der drei schattiert *gezeichnete* Dreiecke (rot, grün, blau) *subjektiv* zur Drehung gebracht wurden; vrgl. Ann. d. Phys. **26.** pag. 390—406. 1885.

zur Deckung gebracht werden können. Teil *B* enthält die dem *B* der Fig. 1 entsprechenden Halbschattenblenden. Die Farbfilter, auf deren passende Wahl es peinlich genau ankommt, sind dicht vor den Objektiven angebracht.

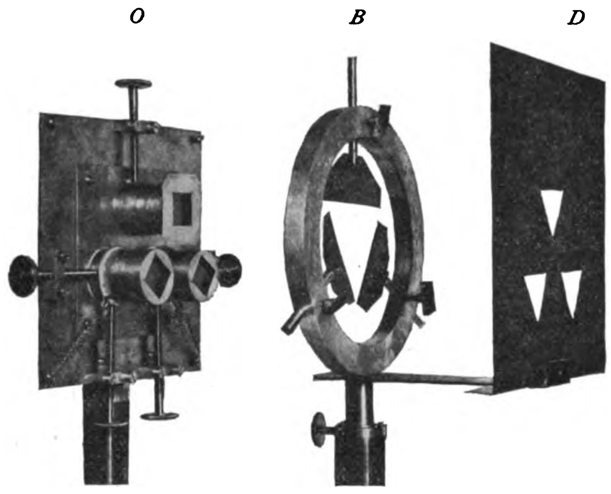


Fig. 2.

Beim Übereinanderprojizieren der abgetönten Einzeldreiecke entsteht dann auf dem Projektionsschirme *ein* einziges Dreieck, welches an den drei Ecken die drei Grundfarben und im übrigen die vom Newton-Helmholtzschen Farbendreieck geforderten Farben enthält. Das *Weiß* des Schwerpunktes ist schlecht zu erreichen — wohl wegen seiner geringen Ausdehnung und der störenden Kontrastwirkungen der übrigen Farben. Immerhin aber ist für den Schwerpunkt eine *indifferente* Färbung zu konstatieren. Nach Abblenden der Nachbarbezirke können die Einzelfarben bedeutend reiner wahrgenommen werden.[1])

Dieses Prinzip der Halbschattenabblendung dürfte sich auch noch zu anderen Zwecken, wie z. B. für die Konstruktion eines *Sensitometers* für photographische Schichten gut verwenden lassen, deren Schwärzungsvermögen im Verhältnis zu den verschiedenen Lichtintensitäten geprüft werden soll. Für ein solches Instrument brauchte nur der Teil *ac* in Fig. 1 durch eine rechteckige Öffnung dargestellt zu sein, welche vollkommen gleichmäßig diffus erleuchtet

1) Obige Apparatur in verbesserter Konstruktion kann von der mechanischen Werkstätte des Physikalischen Instituts in Marburg bezogen werden.

ist. An die Stelle von *O* (Fig. 1) käme dann die zu prüfende Schicht. Mit dieser Vorrichtung ließe sich z. B. auf einfachste Weise für die einzelnen Emulsionen der verschiedene Schwärzungsabfall bei der *gleichen* Intensitätsabnahme verschiedenfarbigen Lichts bestimmen.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 29. März 1906.)

Über die Zusammensetzung der im Dunkeln von selbst unlöslich gewordenen Bichromatgelatine.

Von A. und L. Lumière und Seyewetz.

In einer vorangegangenen Mitteilung haben wir die Zusammensetzung der mit Kaliumbichromat getränkten und durch Licht unlöslich gemachten Gelatine angegeben[1]).

Die vorliegende Studie hat zum Gegenstande, die Zusammensetzung der in der Dunkelheit von selbst unlöslich gewordenen bichromatisierten Gelatine zu bestimmen.

Wir haben folgende zwei Fälle in Betracht gezogen:

a) Langsame Entstehung der Unlöslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

b) Rasch erzeugte Unlöslichkeit bei 120°.

In beiden Fällen wurde die in dünner Schicht auf Glas ausgebreitete Gelatine mit einer 3 % igen Kaliumbichromatlösung behandelt unter Bedingungen wie sie in unserer vorausgegangenen Studie angegeben sind.

Wenn man täglich den Fortschritt des Unlöslichwerdens verfolgt, so tritt ein Punkt ein, bei dem die Gelatine, ohne zu schmelzen, eine wiederholte Behandlung mit Wasser von 80° aushält. Alsdann wurde die unlöslich gewordene Gelatine analysiert. Zu diesem Zwecke wird die Gelatine von dem Glase durch Abkratzen entfernt und dann durch Dekantation zuerst mit kaltem und dann mit 80° warmem Wasser gewaschen bis sie ganz farblos geworden ist. Wenn die Gelatine bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich geworden ist, so entfärbt sie sich vollkommen.

---

[1]) Bulletin de la Société française de Photographie 1905.



Bei den Versuchen, die bei 120° gemacht wurden, behält die Gelatine nach dem Waschen das Aussehen, das sie zeigt, wenn sie durch Licht unlöslich gemacht worden ist. Die Bestimmungen wurden gemacht wie wir es schon mitgeteilt haben.

Nachstehend die Resultate dieser Analysen bezogen auf 100 g trockener Gelatine:

Umstände, unter denen die Gelatine im Dunkeln unlöslich geworden war	Chromsäure durch Ammoniak ausgezogen, berechnet auf CrO^3	Chromsesquioxyd durch Ammoniak nicht ausziehbar	Gesamtmenge des Chromsesquioxyds	Asche	Gelatine
Bei gewöhnlicher Temperatur.					
Nach 1 Monat	Nichts	0.67	0.67	1.19	98.13
Nach 2 Monaten	Nichts	0.93	0.93	0.46	98.59
Nach $4^1/_2$ Monaten	Nichts	1.15	1.15	0.22	98.61
Bei einer Temperatur von 120°.					
Nach 1 Tag	0.54	8.68	9.11	0.06	90.71
Nach 6 Tagen	2.72	20.59	22.7	0.1	76.58

Wir haben vergleichsweise das Unlöslichwerden der Gelatine geprüft, wenn sie einerseits auf Glas, andererseits auf Papier ausgebreitet war. Wir konnten durch Behandeln mit heißem Wasser feststellen, daß das Unlöslichwerden auf Papier etwa denselben Verlauf nimmt (indessen etwas rascher) wie auf Glas. Die Analysen im Falle der Verwendung von Papier hätten keine genauen Resultate geben können, wegen der Unmöglichkeit, die Schicht vollständig von ihrer Unterlage zu trennen, daher haben wir uns darauf beschränkt, nur die auf Glas erhaltenen Resultate festzuhalten.

Diese Resultate zeigen, daß die im Dunkeln von selbst unlöslich gewordene Bichromatgelatine eine sehr viel geringere Menge Chromsesquioxyd enthalten, als wenn sie durch Licht unlöslich geworden ist. Diese Menge wächst nur sehr langsam mit der Zeit, denn sie beträgt nur 0,67 nach einem Monat und nur 1,15 % nach $4^1/_2$ Monaten, während nur wenige Stunden der Lichtwirkung genügen, um diesen Gehalt auf über 5 % zu steigern. Ferner widersteht die von selbst unlöslich gewordene Gelatine selbst nach $4^1/_2$ Monaten nicht vollständig der Einwirkung des kochenden Wassers.

Im Gegensatz dazu widersteht die bei 120° unlöslich gewordene Gelatine vollständig der Wirkung von kochendem Wasser, aber sie ist teilweise desorganisiert, denn sie zerfällt in sehr feine Partikeln, die bei der Behandlung mit heißem Wasser durch die Filter gehen.

In der so behandelten Gelatine, wie in der durch Licht unlöslich gemachten, ist ohne Zweifel ein Teil des Chromsesquioxyds enthalten, der nicht an dem Unlöslichmachen teilnimmt und der von der direkten Reduktion des Bichromats durch die organische Substanz herrührt.

Eingegangen am 23. April 1906.

Über die Gerbung der Gelatine bei der Entwickelung, besonders mit Pyrogallol.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Die Pyrogallolentwickler besitzen nach den heutigen Anschauungen unter den Entwicklern allein die Eigenschaft, die Gelatine der Negative während der Entwickelung zu gerben.

Dieses Unlöslichwerden ist bekanntlich kaum merklich in den durchsichtigen Teilen des Negativs, es ist indessen ein vollständiges in den Teilen, die eine genügende Menge reduzierten Silbers enthalten.

In dieser Studie haben wir einerseits untersucht, ob diese Gerbung den Reaktionen zuzuschreiben ist, die bei der Entwickelung stattfinden oder ob sie auch eintritt bei Abwesenheit von Silber, das durch den Entwickler reduziert ist. Wir haben andererseits die Rolle, die das Pyrogallol bei dieser Erscheinung spielt, aufzuklären versucht und festgestellt, ob die durch die Pyrogallolentwickler erfüllten Bedingungen bei dieser Gerbung nicht auch durch andere Entwicklersubstanzen erfüllt werden können.

I.

Zum Zweck der Ermittelung, ob die Operation der Entwickelung unerläßlich ist zum Gerben der Gelatine durch die Pyrogallolentwickler-Lösung haben wir Gelatineblätter in einen Entwickler von folgender Zusammensetzung eingetaucht:

Wasser	1000
Wasserfreies Natriumsulfit	30
Pyrogallol	10
Natriumkarbonat (wasserfreies)	30

Wir haben festgestellt, daß diese Gelatineblätter nicht merklich unlöslich werden, wenn sie nur während der gewöhnlichen Zeit der Entwickelung (etwa 10 Minuten) in dem Entwickler verbleiben. Sie werden auch nicht unlöslicher, wenn man die Berühruug mit der Pyrogallollösung auf eine Stunde verlängert. Wenn man in den vorstehenden Versuchen die Gelatineblätter durch Negative ersetzt, die in einem nichtgerbenden Entwickler hervorgerufen sind, so findet keine Gerbung statt selbst in den Teilen, die viel reduziertes Silber enthalten. Der alleinigen Gegenwart des Silbers ist also das Unlöslichwerden nicht zuzuschreiben.

Indem wir die Gelatineblätter oder Negative der vorigen Versuche aber mehrere Tage in dem Pyrogallolentwickler bei Luftzutritt liegen ließen, stellten wir fest, daß nach dem dritten Tage der Berührung ein vollständiges Unlöslichwerden sowohl der reinen als auch der silberhaltigen Gelatine eintrat.

Diese Versuche beweisen, daß die Gerbung auch ohne Entwickelung eintreten kann, daß aber diese letztere trotzdem die Gerbung erheblich unterstützt an Stellen wo sich Silber reduziert. Um diese Erscheinung zu erklären, suchten wir zunächst die Reaktion zu analysieren, wie sie bei Abwesenheit von Silber verläuft.

Zu diesem Zwecke haben wir die gerbende Wirkung der wässerigen Pyrogallollösung unter verschiedenen Bedingungen methodisch studiert.

Gelatineblätter werden digeriert in weithalsigen Flaschen, die zur Hälfte mit Lösungen von folgenden Zusammensetzungen gefüllt waren:

1. Pyrogallollösung zu 1 %.
2. „ „ 1 % + 3 % wasserfreies Natriumkarbonat.
3. „ „ 1 % + 3 % „ „ + 3 % Natriumsulfit.

Die Lösung 2 machte die Gelatine nach dem zweiten Tage der Berührung vollständig unlöslich.

Die Lösung 3 gab dasselbe Resultat erst nach dem vierten Tage.

Die Lösung 1 bewirkte kein merkliches Unlöslichwerden selbst nach einem Monat der Berührung.

Man kann feststellen, daß die Lösung 2, die am schnellsten die Gerbung herbeiführt, diejenige ist, die sich am schnellsten unter Stauerstoffabsorption bräunt. Die Lösung 3 bräunt sich langsamer als die vorhergehende, aber sie ist bemerkenswert gefärbt, wenn

die vollständige Unlöslichkeit erreicht ist. Die Lösung 1 endlich färbt sich mit der Länge der Zeit nur schwach.

Diese Resultate führten uns zu der Annahme, daß der Luftsauerstoff bei der Erzeugung der Unlöslichkeit mitwirkt. Um uns davon zu überzeugen, haben wir die vorstehenden Versuche wiederholt, indem wir mit geschlossenen Flaschen unter Abschluß des Luftsauerstoffs arbeiteten. Unter diesen Bedingungen erzeugte keine der vorstehenden Lösungen die Erscheinung, die unsere Hypothese zu betätigen scheint.

II.

Da uns die vorstehenden Resultate die Notwendigkeit der Oxydation des Entwicklers für die Gerbung der Gelatine gezeigt hatten, glaubten wir, daß man dasselbe Resultat mit anderen Entwicklern als Pyrogallol erhalten könnte, wenn man ihre Oxydation begünstigte. Um diese Hypothese zu beweisen, haben wir mit den hauptsächlichsten der gebräuchlichen Entwickler dieselbe Reihe von Versuchen wiederholt wie mit dem Pyrogallol, indem wir vergleichend arbeiteten einerseits mit Lösungen unter Luftzutritt und andererseits mit Lösungen unter Luftabschluß.

Jeden Tag wurde eine Probe der Gelatine aus den verschiedenen Flaschen genommen, auf welche man die Wirkung von kochendem Wasser beobachtete. Die Resultate dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet.

Um zu ermitteln, ob es wohl die Oxydationsprodukte sind und nicht die Entwickelung, was die Gerbung bewirkt, haben wir die Wirkung eines der wohlbekannten Oxydationsprodukte, nämlich des Chinons auf die Gelatine untersucht. Dieser Körper, der sich bei der Oxydation des Hydrochinons bildet, entsteht bekanntlich beim Entwickeln mit Hydrochinon.

Wir haben festgestellt, daß eine in der Kälte gesättigte Lösung von Chinon (zu $^1/_2$ %) die Gelatine in kurzer Zeit bei Luftabschluß unlöslich macht, während das Hydrochinon ohne Wirkung auf die Gelatine ist. Wenn man diese Chinonlösung in geeigneter Menge einer Gelatinelösung zusetzt, so mischt sie sich sehr gut damit, aber wenn die Gelatine nun erstarrt, so ist sie unlöslich in kochendem Wasser (20 ccm Chinonlösung von 0,5 % macht 100 ccm Gelatinelösung von 10 % unlöslich). Die Gerbung ist ganz ähnlich der, die Chromalaun oder Formaldehyd verursachen.

Man kann schließlich mit einer Chinonlösung von 0,5 % die Gelatine eines Negativs ebenso gerben wie mit Formol oder Formolen.

Ungefähr erforderliche Zeit, um die Unlöslichkeit der Gelatine in kochendem Wasser zu bewirken.

Name des Entwicklers	Wässerige Lösung zu 1 %		Wässerige Lösung zu 1 % + 3 % wasserfreies Natriumkarbonat		Wässerige Lösung zu 1 % + 3 % wasserfreies Natriumkarbonat u. 3 % wasserfreies Natriumsulfit.	
	bei Luftberührung	bei Luftabschluß	bei Luftberührung	bei Luftabschluß	bei Luftberührung	bei Luftabschluß
Pyrogallol	Die Gelatine schmilzt leicht selbst nach 1 Monat	Die Gelatine schmilzt leicht selbst nach 1 Monat	Die Gelatine ist unlöslich nach $1^1/_2$ Tagen	Die Gelatine schmilzt leicht selbst nach 1 Monat	Die Gelatine ist unlöslich nach $3^1/_2$ Tagen	Die Gelatine schmilzt leicht selbst nach 1 Monat
Hydrochinon	"	"	" 1 Tag	"	Die Gelatine schmilzt leicht selbst nach 1 Monat	"
Brenzkatechin	"	"	" 2 Tagen	"	"	"
Paramidophenol (Base)	"	"	Gelatine nur teilweise unlöslich selbst nach 1 Monat.	"	"	"
Diamidophenol (salzsaures)	"	"	Die Gelatine ist unlöslich nach 1 Tag	"	Die Gelatine ist unlöslich nach 3 Tagen	"
Diamidoresorzin (salzsaures)	"	"	" 1 Tag	"	" $1^1/_2$ "	"
Metochinon	"	"	" 2 Tagen	"	Die Gelatine schmilzt selbst nach 1 Monat	"
Adurol	"	"	" 2 "	"	"	"
Paraphenylendiamin	"	"	Die Gelatine schmilzt selbst nach 1 Monat	"	"	"
Eikonogen	"	"	Die Gelatine ist unlöslich nach 6 Tagen	"	"	"
Metol	"	"	" 5 "	"	"	"
Glyzin	"	"	Die Gelatine schmilzt leicht selbst nach 1 Monat	"	"	"

III.

Die vorstehenden Versuche zeigen scharf, daß, wenn man mit anderen Entwicklern als mit Pyrogallol keine normale Gerbung der Gelatine erhält, dies daran liegt, daß die anderen Entwickler den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Natriumsulfit nur sehr langsam absorbieren. Sobald sie in Verhältnisse kommen, die ihre Oxydation begünstigen, so tritt Gerbung ein.

Indessen ist es bemerkenswert, daß man mit Paramidophenol unter keiner Bedingung eine vollständige Gerbung erhält, und daß das salzsaure Diamidophenol mit einem Alkalikarbonat die Gelatine rascher gerbt bei Gegenwart von Sulfit als ohne Sulfit. Das eigentümliche Verhalten des Paramidophenols läßt sich vielleicht durch die Tatsache erklären, daß das Oxydationsprodukt des Paramidophenols in Wasser unlöslich und in den Lösungen des Natriumsulfits nur wenig löslich ist. Beim Diamidophenol sieht man gleichfalls bei der Oxydation der Lösung ohne Sulfit sich einen Niederschlag bilden, den man bei Gegenwart von Sulfit und alkalischem Karbonat nicht gewahrt. In letzterem Falle oxydiert sich die Lösung langsamer als bei Abwesenheit von Sulfit, aber absorbiert ohne Zweifel noch rasch genug den Luftsauerstoff, um die Gerbung zu bewirken.

Es ist, wie wir glauben, nach den vorstehenden Versuchen leicht, den Mechanismus der Gerbung der Gelatine bei der Entwickelung mit Pyrogallol zu begreifen und den Grund, aus welchem die Gerbung an den Stellen eine vollständigere ist, wo das Silber vom Entwickler reduziert ist.

Man kann annehmen, daß sich das Pyrogallol unter der Einwirkung des Broms aus dem Bromsilber oxydiert, und daß dieses Oxydationsprodukt, das bei Gegenwart von Sulfit besteht, die Gelatine unlöslich macht, wie es das Chinon gemacht haben würde, das wir im freien Zustande erprobt haben.

Was die anderen Entwickler betrifft, wenn sie unter den gewöhnlichen Bedingungen ihrer Verwendung die Unlöslichkeit der Gelatine nicht bewirken, so kommt das wahrscheinlich daher, daß die aus ihnen im Laufe der Entwickelung entstehenden Oxydationsprodukte von Natriumsulfit, das im Entwickler enthalten ist, leicht reduziert werden.

(Eingegangen am 23. April 1906.)

Über die durch Licht bewirkte Zersetzung des in Chloroform gelösten Jodoforms.

Erste Mitteilung.

Von Béla Szilárd.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die durch Licht bewirkte Zersetzung des Chloroforms haben neuerdings Schoorl und van den Bergen[1]) studiert. Sie haben teilweise verschiedene, teilweise dieselben Resultate erhalten, wie der frühere Erforscher dieses Vorganges E. Bilz[2]).

Es hat sich ergeben, daß bei einem Übermaß von Sauerstoff die Zersetzung unter dem Einflusse des Lichtes nach folgender Gleichung verläuft:

$$2\,CHCl_3 + 5\,O = 2\,CO_2 + H_2O + 6\,Cl \quad \ldots\ldots \quad I.$$

Während die Zersetzung bei einem Mangel an Sauerstoff sich folgendermaßen vollzieht:

$$CHCl_3 + O = COCl_2 + HCl \quad \ldots\ldots\ldots \quad II.$$

Es gibt auch solche Fälle, wo beide Reaktionen parallel verlaufen und dann die Reaktionsprodukte

$$CO_2,\ H_2O,\ Cl,\ COCl_2,\ HCl$$

entstehen.

Die Zersetzung des Jodoforms wurde von denselben Autoren (l. c.) studiert. Die Reaktion ist keine einheitliche; folgende Zersetzungen verlaufen immer parallel:

$$2\,CHJ_3 + 5\,O = 2\,CO_2 + H_2O + 6\,J \quad \ldots\ldots \quad III.$$

und

$$2\,CHJ_3 + 3\,O = 2\,CO + H_2O + 6\,J \quad \ldots\ldots \quad IV.$$

Das Jodoform ist viel lichtempfindlicher als das Chloroform; löst man dagegen das Jodoform in Chloroform auf, so bekommt man eine solche Lösung, welche noch empfindlicher ist wie beide Stoffe allein.

Die Zersetzung dieser Lösung hat systematisch zum ersten Male Schuyten[3]) studiert, indem er — variierend die Konzentration, die Temperatur, die Belichtung und das anwesende Luftquantum — die jeweils freigewordene Jodmenge bestimmte.

---

1) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1905, 385.

2) Der Schutz des Chloroforms vor Zersetzung am Licht 1892. Vgl. C. Schacht und E. Biltz, Ber. Chem. Ges. 1893, Ref. 885.

3) Bull. Acad. Roy. Belgique **38**, 625, 1900.

Es ergab sich, daß bei gleicher Lichtquelle:

1. bei Anwesenheit der Luft, bei gleicher Konzentration und gleicher Temperatur die kleinste Menge Substanz sich relativ am stärksten zersetzt;

2. bei verschiedenen Konzentrationen in der verdünntesten Lösung die stärkste Zersetzung eintritt.

3. bei verschiedenen Temperaturen die höchste Temperatur die stärkste Zersetzung bewirkt;

4. bei Anwesenheit verschiedener Luftmengen die Zersetzung um so stärker ist, je mehr Luft mit der Lösung in Berührung steht.

Die weiteren Ergebnisse waren noch, daß:

5. bei Luftausschluß und verschieden starker Belichtung die stärkere Lichtquelle die stärkere Zersetzung bewirkt;

6. bei Lichtausschluß nur Temperaturerhöhung eine Jodabscheidung hervorzurufen vermag; bei Zimmertemperatur im Dunkeln bereitete und aufbewahrte Lösung wochenlang unverändert bleibt;

7. die schon einmal insolierte Lösung sich auch im Dunkeln weiter zersetzt;

8. bei Anwesenheit eines zur Abscheidung der gewissen Jodmenge theoretisch nicht hinreichenden Luftquantums die Jodabscheidung doch weitergeführt wird.

Schuytens Arbeit wurde später durch Hardy und Willcock[1]) fortgesetzt. Sie haben mit völliger Gewißheit festgestellt, daß:

9. das farbige Zersetzungsprodukt das Jod ist;

10. die Bildung des Jods in gewissem Verhältnisse steht mit der Intensität der Lichtquelle, sowie mit der Aktionsdauer derselben;

11. die Zersetzung ebenso wie bei Lichtausschluß auch bei sorgfältigem Luftausschluß gänzlich unmöglich ist;

12. Salze zweiwertiger Ionen die Reaktion verzögern, sogar auch gänzlich verhindern; dagegen Salze mit einwertigen Ionen günstige katalytische Einflüsse ausüben;

13. die Zersetzung nicht nur durch Sonnenlicht oder Gaslicht usw. verursacht sein muß, sondern auch durch Röntgen-, Kathoden- und Radiumstrahlen hervorgerufen wird;

Hardy und Willcock[2]) wie auch mehrere andere haben darum vorgeschlagen, daß

---

1) Proc. Roy. Society **72.** 200, 1903.

2) Chem. Weekblad. 1905, 799.



14. die Zersetzung, da sie den entsprechenden Strahlungsintensitäten proportional ist, ebenfalls der Farbe der Lösung proportional sei; darum wurde eine im Voraus bereitete Jodlösung von bekanntem Gehalt als normal betrachtet und mit der zersetzten Lösung verglichen. Von den Farbenunterschieden bzw. von der Farbenidentität wurde dann auf die Intensität der Strahlen geschlossen.

Jorissen und Ringer[1]) fanden, daß

15. die Zersetzung des Jodoforms bei ∞ Insolation fast vollständig ist, und

16. daß eine durch flüssige Luft zum Erstarren gebrachte Auflösung von CHJ_3 in $CHCl_3$, so lange sie fest bleibt, durch helles Tageslicht nicht gefärbt zu werden scheint.

Der Zweck meiner Untersuchungen war das genaue Studium der bei der Zersetzung eine Rolle spielenden Verhältnisse, sowie die Feststellung des Reaktionsverlaufes und, soweit wie möglich, auch der Reaktionskinetik.

Erstens wollte ich mich überzeugen,

ob die Zersetzung des CHJ_3 eine partielle oder totale sei?

Das zu allen Experimenten gebrauchte Chloroform wie auch das Jodoform waren vollkommen reine, von Merck stammende Präparate, welche von der Herstellung an immer an dunklem Orte bewahrt waren. Vorläufig habe ich zu den Experimenten eine an Jod ca. $^1/_6$ normale CHJ_3 — $CHCl_3$-Lösung verwendet. Die entsprechenden Stoffquanta wurden bei schwachem Gaslichte abgewogen, an vollkommen finsterem Orte gemischt, gelöst und dann in einer kalibrierten, mit gut schließendem Glasstöpsel versehenen Bürette aufbewahrt.

Als Insolationsgefäße dienten mit Glasstöpsel versehene Glaskolben.

Es hat sich ergeben, daß bei Luftzutritt und bei zwanzigtägiger fortwährender Insolation noch nicht die ganze Jodmenge frei wurde, obwohl die erhaltenen Werte zu einem Grenzwerte konvergierten, anscheinend aber auch dieser Grenzwert selbst weit genug von der gesamten Jodmenge war.

Dies konnte drei Ursachen haben. Entweder ist die Zersetzung wirklich nicht vollständig, oder das Licht kann die Reaktion wegen der sehr starken Absorption des in großem Quantum ausgeschie-

1) loc. cit.

denen Jodes nicht weiterführen, oder endlich ist nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration des freien Jodes schon eine so erhebliche, daß die weitere Bildung des Jodes verzögert oder sogar verhindert wurde.

Weil mir letztere beiden Ursachen als wahrscheinlich erschienen, habe ich die Insolationsversuche wiederholt und zwar so, daß in die Gefäße außer der Flüssigkeit noch metallisches reines Quecksilber kam. Das Quecksilber verbindet sich mit dem freiwerdenden Jod (und event. Chlor) teilweise zu Mercurojodid, teilweise zu Mercurijodid. Dadurch waren auf einmal beide verzögernde Ursachen vernichtet.

Nach 4—6 tägiger Insolation — in der die Lösung täglich mehrmals bis zur Entfärbung aufgeschüttelt wurde — war das Jod bis 99·1—99·4 % ausgeschieden.

Um das System genauer untersuchen zu können, mußte man eine solche Methode ausarbeiten, welche

die Ermittelung der sich von Zeit zu Zeit abscheidenden Jodmenge ermöglicht.

Die kolorimetrische Methode — Vergleich mit normalfarbigen Jodlösungen — erwies sich als unbrauchbar, weil, wenn man die scheinbar gleichfarbigen Lösungen in Flaschen mit Glasstöpsel unter starkem Umschütteln mit $^1/_{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur gänzlichen Entfärbung titrierte, sich große Differenzen zeigten, da das Auge beim Vergleichen dieser Farben — bei schwachem Lampenlichte — wahrscheinlich nicht genügend empfindlich ist.

Zum Studium der Methode verwendete ich also ein vollkommen finsteres Zimmer, dessen einzige Lichtquelle eine kleine elektrische Lampe von $^1/_5$ Kerze Lichtstärke war, und die durch drei Chromsäure-Elemente gespeist wurde. Farbiges Licht, welches auf die Lösung ohne Einwirkung gewesen wäre, konnte man nicht verwenden, weil man bei diesem das Verschwinden der Farbe des Jods nicht präzis beobachten kann.

Das Licht des Lämpchens war weiß und daneben so schwach, daß es auf das System auch nach längerer Zeit keine Einwirkung ausübte.

Die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods geschah durch Titrieren mit $^1/_{100}$ Normal-$Na_2S_2O_3$-Lösung, welche vor jeder Versuchsserie von neuem auf Jod eingestellt wurde.

Sowohl die Büretten als die Pipetten wurden vor dem Gebrauche ein für allemal kalibriert.

Das Titrieren erwies sich in der Weise am zweckmäßigsten, daß ich die von der zu untersuchenden Flüssigkeit mittels Pipette abgehobenen 10 ccm in einem Glaskolben mit Glasstöpsel gab, mit 10 ccm Wasser mengte und unter heftigem Umschütteln so lange $^1/_{100}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung zufließen ließ, bis das am Boden sich sammelnde Chloroform nur schwach zitronengelb war. Diese Farbe stammte vom Jodoform und verschwindet darum nicht mehr.

Diese Methode erwies sich als vollkommen verläßlich, so daß ich bei den späteren Untersuchungen immer diese benützte.

Es wäre dann das erste gewesen

die Bestimmung des Reaktionsverlaufes.

Nach dem Bisherigen war schon im voraus zu sehen, wie viele Hindernisse dabei vorkamen.

Trotz meiner wirklich großen Ausdauer und vieler Bemühungen kann ich alles bisher Erreichte als gar nicht bedeutend bezeichnen.

Die Schwierigkeiten der Arbeit bestehen einerseits in den Bestimmungen der sich reichlich bildenden Nebenprodukte — welche nicht immer dieselben und selten in gleicher Menge vorhanden sind, andererseits in dem Umstande, daß, wenn die Jodabgabe schon bedeutend ist, die Bildung der Nebenprodukte kaum noch wahrnehmbar ist.

Soviel konnte ich auch bis jetzt bestimmen, daß es sich hier um keine einfache Reaktion handelt. Das folgt auch aus den Tatsachen, daß sowohl das Lösungsmittel als auch der gelöste Stoff an sich lichtempfindlich sind. Außerdem sind beide von analoger chemischer Zusammensetzung, und — was die Hauptsache ist — die Reaktionsprodukte könnten zwar aufeinander eine Wirkung ausüben, welche aber nie eine entgegengesetzte sein kann, d. h. es können keine neutralisationsähnlichen Erscheinungen vorkommen, weshalb ein Gleichgewicht sehr schwer einsteht. Daher kommt es auch, daß bei der Reaktion keine gemischten Methanderivate entstehen.

Es tritt aber noch eine Komplikation ein. Diese ist die sub 7 zitierte Erscheinung. Ob diese durch bei Gleichung II sich bildendes $COCl_2$ oder von einem anderen Stoffe hervorgerufen sei, ist im voraus rätselhaft.

Die Bestimmung des Verlaufes der chemischen Zersetzung habe ich vorläufig beiseite gelegt, aber festgestellt, daß es sich hier um eine wirklich katalytische Einwirkung handelt. Ob diese von den oben erwähnten Stoffen oder von dem Luftsauerstoff stammt, konnte

ich nicht entscheiden. Aber diese Erscheinung selbst,

die Autokatalyse des Systems,

wurde studiert.

Zunächst habe ich einige Vorexperimente gemacht. So habe ich — unter anderem — eine Probe ein wenig insoliert, dann immer an dunklem Orte gehalten und täglich das Jod titriert. Die Zersetzung schritt wirklich fort. Dann habe ich ein wenig von dieser Lösung mit einer nicht insolierten Lösung gemischt, worauf auch jene sich wirklich zu zersetzen begann, und die Zersetzung schritt ebenso fort wie bei den anderen. Die von dieser Lösung entnommene Probe hat auch dieselbe Wirkung wie die vorige.

Wenn man diesen Mechanismus sieht, ist es unmöglich, nicht an die Enzyme zu denken; so überraschend ist wirklich die Analogie, daß man jetzt mit Recht von einem „anorganischen Ferment" reden kann. Der Verlauf der Reaktion korrespondiert auch mit der Enzymwirkung: im Beginn ist die Zersetzung stärker, später allmählich langsamer, welche fast bis Null sinkt, ohne eine totale Zersetzung hervorzurufen. So z. B. habe ich folgende beiläufige Daten gefunden:

Tabelle 1.

	t	0	3	8	10	31
v	I.	14	52	69	71	75
	II.	16	49	67	71	75
	III.	17	54	70	76	77

Hierbei bedeutet t die laufende Zeit in Tagen, v die zu 10 ccm $CHJ_3—CHCl_3$ verbrauchte Menge des $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$ in Kubikzentimetern. Die unter $t = 0$ befindlichen Zahlenwerte wurden durch vorherige Beleuchtung gewonnen. Stellt man laut diesen Daten Kurven her, wo v gleich den Ordinaten und t gleich den Abszissen ist, so bekommen wir die Kurven der ersten Figur.

Wie ersichtlich ist, vollziehen sich die Reaktionen parallel.

Diese vollkommene Regelmäßigkeit veranlaßte mich darauf, diese Erscheinung exakter zu untersuchen. Bei diesen genaueren Untersuchungen spielt dann die vollkommene Reinheit der angewandten Reagenzien, Gläser, Stöpsel usw. eine sehr wesentliche Rolle. Die kleinsten Fettspuren, unsichtbare Mengen organischer Stoffe, Staub-

partikelchen können die Reaktion auslösen oder dieselbe in günstiger oder ungünstiger Weise beeinflussen. Darum muß man die Untersuchungen mit besonderer Vorsicht durchführen.

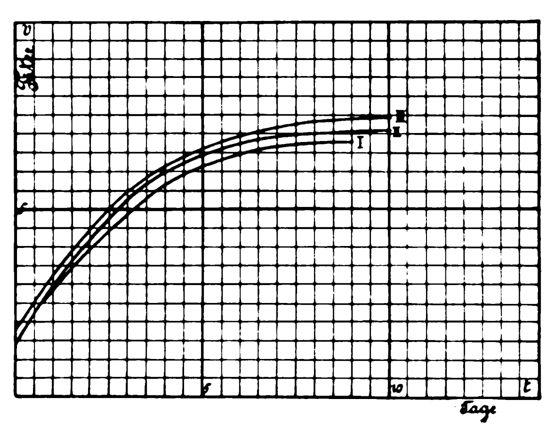


Fig. 1.

Bei den neueren Versuchen habe ich die $Na_2S_2O_3$-Lösung so eingestellt, daß jeder Kubikzentimeter der Flüssigkeit einem Milligramm Jod entsprechen soll. Dadurch waren die Berechnungen ein wenig vereinfacht. Im anderen Falle habe ich so gearbeitet wie gewöhnlich, jedoch mit einer solchen CHJ_3—$CHCl_3$-Lösung, welche in jedem Kubikzentimeter 20 mg CHJ_3, d. h. 19·33 Gesamtjod enthält.

Unter anderen zahlreichen Daten — welche ich wegen Platzmangel fortfallen lassen muß — habe ich folgende erhalten:

Tabelle 2.

t	1	2	3	5	7	9	10	14	20	40
q	0·967	1·861	2·662	3·941	5·102	6 045	6·311	7·649	8·884	9·991

wo *t* die laufende Zeit in Tagen und *q* die Quantität des freigewordenen Jods in Milligramm bedeutet. Stellt man laut diesen Daten eine Kurve her, so bekommt man die Figur 2, auf welcher man sieht, daß die Kurve sich asymptotisch ihrem Grenzwerte nähert.

Durchsieht man die experimentell erhaltenen Daten, welche in Figur 2 durch die Kurve reproduziert sind, so kann man fest-

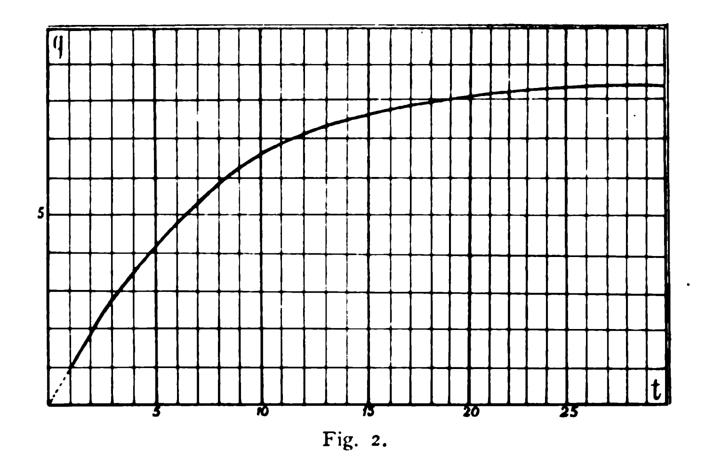


Fig. 2.

stellen, daß zwischen den ausgeschiedenen Jodmengen und Zeitintervallen eine genaue mathematische Relation vorhanden ist, entsprechend der Gleichung

$$q\,(Q-a)^{-1} = 1 - e^{-bt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wo: q die Quantität des ausgeschiedenen Jods in Milligramm,
Q Quantität des zusammen vorhandenen Jods pro Kubikzentimeter Flüssigkeit,
t die laufende Zeit in Tagen,
e Basis des natürlichen Logarithmus,
b Geschwindigkeitskonstante,
a Experimentalkonstante und
$Q-a$ die Grenze der Gültigkeit der Gleichung bezeichnet.

Hier haben die Buchstaben folgende numerischen Werte:

$Q = 19{\cdot}33$ $\qquad b = 0{\cdot}10$
$a = 9{\cdot}17$ $\qquad \left.\begin{matrix} q \\ t \end{matrix}\right\}$ die Variabeln
$Q-a = 20{\cdot}16$

Mittels obiger Gleichung kann man den Zersetzungsgrad, d. h. die vorhandene Jodmenge, im voraus bestimmen, wenn die Zeit bekannt ist, oder umgekehrt von dem Zersetzungsgrad die entsprechende Zeit, vorausgesetzt, daß — unter ähnlichen Umständen — die Auslösung der Reaktion nicht stärker oder schwächer war wie in unserem Falle. (Siehe Tabelle 2, $t = 1$.) Sind dagegen — wie natürlich immer — die unter $t = 1$ befindlichen Werte von q ab-

weichend, so substituiert man diesen Wert in die Gleichung, und ermittelt man dann den Wert von t, d. h. jenen Wert, welcher als Beginn der Reaktion theoretisch bezeichnet wird. Dann wird diese erste Date nicht $t = 1$, sondern t gleich soviel, wieviel wir jetzt durch diese Berechnung erhalten haben.

Bekommt man z. B. am ersten Tage 2·15 als Wert von t, welcher aus dem Wert von q mittels der Gleichung berechnet ist, so werden die Daten so aussehen:

$$t = 2{\cdot}15\ (1),\ 3{\cdot}15\ (2)\ \ldots\ n + 1.15\ (n)$$
$$q = q_1,\quad q_2\quad \ldots\ q_n$$

Bei Berechnungen benützt man immer die freistehenden Werte von t, dagegen bei Betrachtungen über das Alter der Reaktion immer die in Klammern befindlichen Werte.

Bei diesen Berechnungen benützt man vorzugsweise die so umgeformte Gleichung:

$$q = (Q - a)\left(1 - \frac{1}{e^{bt}}\right) \quad \ldots\ldots\quad (1\,a).$$

Die Untersuchungen werden in umfassenderen Richtungen fortgesetzt.

Budapest, Privatlaboratorium.

Eingegangen am 11. April 1906.

Referate.

Mitteilungen aus der Technik.

Die Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Lichtdruck und Gravüre zu München hat ihre Studienmappe für 1906 herausgegeben. Dieselbe enthält 12 in der graphischen Abteilung hergestellte Drucke teils nach Originalen bekannter Künstler, teils nach Aufnahmen der photographischen Abteilung. Die in jeder Hinsicht vollkommenen Drucke legen beredtes Zeugnis ab von der Vortrefflichkeit der Hilfsmittel und Einrichtungen der Anstalt, welche für die Gediegenheit des Unterrichtes die beste Gewähr bieten.

Exposition Internationale des Arts et Industries du Feu, Paris, Juni bis Oktober. Die Gruppe 7 umfaßt die Erzeugnisse der Keramik, Kristall- und Glasfabrikation im Dienste der Wissenschaften: Chemie, Physik, Optik, Photographie etc. Generaldirektor der Ausstellung: Herr Ch. Biny, Paris, 19 rue St. Roch.

A. Lumière et ses Fils bringen unter dem Namen „Stenodoses Lumière“ abgewogene Mengen zahlreicher photographischer Chemikalien in sehr zweckmäßiger Packung in den Handel. Die dosierten Quantitäten sind in starke Metallfolie gehüllt und in Pappschachteln mit Rezeptaufschrift verpackt. Preisverzeichnis hierzu, 46 S.

Dr. R. Krügener, Hauptpreisliste Nr. 20. März 1906. 49 S., reich illustriert, enthält zahlreiche Neuheiten.

R. Voigtländers Verlag in Leipzig. Der Ablieferungstermin für die Bilder zum Preisausschreiben „Aufnahmen freilebender Tiere“ ist auf den 15. Oktober 1906 festgesetzt worden; die Preisverteilung findet Mitte Dezember statt.

Herr Kommerzienrat Goerz hat, wie in den beiden Vorjahren, zum Besten der Beamten und Arbeiter der Aktiengesellschaft C. P. Goerz, Berlin-Friedenau, 100 Aktien (Wert über 200000 Mk.) gestiftet; dadurch nehmen die Angestellten und Arbeiter, abgesehen von ihrem vertragsmäßigen Einkommen, mit ca. 10% am Reingewinn teil.

Die Zeitschrift „Der Steinbruch“, Verlag J. Fr. Meißner, Frankfurt a. M., erläßt ein Preisausschreiben auf Photographien von deutschen Steinbrüchen. Näheres durch den Verlag, Frankfurt a. M., Taunusstr. 43.

G. J. Göschensche Verlagsbuchhandlung, Leipzig. Prospekt über Kürschners Literaturkalender 1906.

C. A. Steinheil Söhne, München. Ausführliche Liste über Fernobjektive, Teleansätze für Handkameras, mit Abbildungen über die Verwendung zur Zeit- und Momentphotographie.

B. G. Teubner, Leipzig. Mitteilungen, 38. Jahrgang, Nr. 2, I, 1905. 95 Seiten.

Königswarter & Ebell, Linden vor Hannover. Preisliste über Chemikalien 1906. 59 Seiten.

Hugo Stöckig & Co., Dresden, Bodenbach, Zürich. Prospekt über die Unionkameras mit Goerz-Doppelanastigmat oder Meyer-Aristostigmat.

Berichtigung.

Auf S. 51 dieses Bandes, letzte Reihe, muß es heißen $2{\cdot}77 \times 10^{-8}$ statt $2{\cdot}77$.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 5.

Spektroskopische Untersuchung der Terbiumpräparate von Dr. G. Urbain.

Von Dr. G. Eberhard
in Potsdam.

Erweiterter Abdruck aus den Sitzungsberichten der Kgl. Preuß. Akademie der Wissenschaften, 1906.

Obwohl das Terbium schon im Jahre 1843 entdeckt worden ist, gelang es bis in die letzten Jahre keinem der zahlreichen Chemiker, die sich mit der Herstellung desselben beschäftigten, ein auch nur einigermaßen reines Präparat zu gewinnen, welches die chemischen Eigenschaften und das Spektrum des Terbiums zu studieren gestattet hätte. Mosander, der Entdecker dieses Elementes[1]), hatte, wie wir heute wissen, höchstens 1—2 % Terbium in der Substanz, welche ihn zu der Entdeckung geführt hatte, und das einzige, was er feststellen konnte, war, daß Terbium ein dunkles, die anderen Erden stark färbendes Superoxyd bildet, welches sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom reduzieren läßt. Diese zwei Eigenschaften waren bis in die allerletzte Zeit die einzige Definition des Terbiums.

Die Gründe des Scheiterns der Isolierungsversuche liegen darin, daß Terbium zu den stets nur in äußerst geringer Menge vorkommenden, seltensten Elementen gehört, und daß seine Abscheidung auch heute noch eine der allerschwierigsten Aufgaben der Chemie der seltenen Erden ist.

Bei dieser Sachlage ist es nicht zu verwundern, daß viele Chemiker, unter ihnen Bunsen, die Existenz des Terbiums überhaupt bezweifelten, und der Streit hat lange Jahre angedauert, bis schließlich doch der Existenzbeweis durch die Arbeiten von Delafontaine und besonders von Marignac erbracht worden ist. Am nächsten sind der Reindarstellung offenbar noch Lecoq de Boisbaudran und Demarçay gekommen. Lecoq hat einige Zentigramm eines wenigstens einigermaßen angereicherten Terbiumpräparates gehabt, da ihm die Auffindung des schwachen Absorptions-

bandes λ 488 $\mu\mu$ gelang, doch ist er nicht imstande gewesen, sein Präparat genügend von den benachbarten Erden zu trennen; auch erkannte er nicht, daß er es mit dem Terbium zu tun hatte, sondern glaubte ein neues Element ($Z\delta$) gefunden zu haben. Ein Terbium von gleicher Beschaffenheit hat dann später Demarçay[2]) gehabt, in welchem er, unabhängig von Lecoq, das Band λ 488 $\mu\mu$ fand und sogar einige Linien des Funkenspektrums angeben konnte. Auch er war nicht sicher, ob das von ihm hergestellte Präparat wirklich Terbium sei und nannte es daher Γ. Diese beiden Chemiker sind aber überhaupt die einzigen gewesen, welche eine ziemlich starke Konzentration des Terbiums in ihren Präparaten erreicht haben[3]).

Die wirkliche Isolierung dieses interessanten Körpers ist erst dem Pariser Chemiker Dr. G. Urbain[4]) geglückt, welcher durch mehrere Jahre hindurch fortgesetzte Fraktionierungen nach neuen, von ihm erfundenen Methoden 7 g der kostbaren Substanz in sehr großer Reinheit gewann. Er konnte gleichzeitig den chemischen Nachweis führen, daß seine Präparate ein einheitliches Element darstellen, daß dieses mit dem Mosanderschen Terbium identisch ist und ein Atomgewicht von 159,2 besitzt. Das einzige, was noch zur völligen Definition dieses Elementes fehlte, war die genaue Untersuchung des Spektrums, durch welches erst ein Element, neben seinen chemischen Eigenschaften, völlig eindeutig charakterisiert wird. Gerade bei den seltenen Erden, die eine so ungewöhnliche Ähnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften besitzen, ist eine Untersuchung des Spektrums von höchster Wichtigkeit; hat man doch häufig hier neue Elemente zu finden geglaubt, wo es sich nur um Mischungen mehrerer dieser so nahe verwandten Körper handelte. Weiterhin kann allein durch spektroskopische Untersuchung konstatiert werden, durch welche Nachbarelemente Präparate dieser Gruppe verunreinigt sind, und ob der Grad dieser Verunreinigung ein so niedriger ist, daß man das Präparat als chemisch rein ansehen kann. Es ist daher die Spektralanalyse seit ihrer Begründung in engster Beziehung zur Chemie der seltenen Erden gewesen, und nur durch ein Zusammenarbeiten des Chemikers mit dem Spektroskopiker sind exakte Resultate zu erlangen, wie Kayser in der Einleitung seiner Abhandlung über das Spektrum des Yttriums[5]) so treffend ausführt.

Dr. Urbain forderte mich nun auf, die Untersuchungen in dieser Hinsicht zu ergänzen, und dank der reichen Unterstützung

durch zahlreiche, überaus wertvolle, von ihm zur Verfügung gestellte Präparate konnte die vorliegende Arbeit ausgeführt und der Nachweis, daß ein wirkliches Element vorliegt, mit aller wünschenswerten Schärfe erbracht werden.

Da irgendwelche spektroskopische Vorarbeiten (mit Ausnahme der von Demarçay gegebenen 8 Funkenlinien) nicht vorlagen, der Sachlage nach auch nicht vorliegen konnten — sprachen doch die Herren Exner und Haschek[6]) nach Untersuchung einer vollständigen Fraktionsreihe der Yttererden die Meinung aus, daß Terbium nicht existiere —, so war die Arbeit trotz der sehr großen Reinheit der Präparate von Urbain doch nur auf dem Wege mit Aussicht auf Erfolg durchzuführen, daß außer dem Terbium selbst noch eine größere Anzahl Fraktionen desselben sowie der benachbarten Elemente spektroskopisch untersucht wurden. Dies wurde dadurch wesentlich erleichtert, daß es Urbain gelang, das auf das Terbium folgende, bisher überhaupt noch nie auch nur annähernd rein hergestellte, eigentlich bloß durch einige Absorptionslinien definierte Dysprosium in wünschenswerter Reinheit herzustellen[7]), so daß nun das Verhalten der Terbiumlinien von ihrem Entstehen (im Gadolinium) bis zu ihrem Verschwinden (im Dysprosium) verfolgt werden konnte.

Zur Aufnahme der Spektren diente ein Konkavgitterspektrograph[8]) des Astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam, welcher es gestattet, in einer einzigen Aufnahme auf einem Film (mit starker Zelluloidunterlage) das Spektrum II. Ordnung von λ 2200 bis λ 4700 zu fixieren. Infolge der überaus großen Kostbarkeit der Präparate standen nur sehr geringe Quantitäten zur Verfügung, und es wäre deshalb nicht angängig gewesen, mehrere Spektralaufnahmen für die verschiedenen Spektralgegenden zu machen. Die in Oxydform vorliegenden Substanzen wurden auf vorher gut ausgeglühten Kohlenstäben bei einer Stromstärke von etwa 15 Ampere (120 Volt Spannung) verdampft. Als Vergleichsspektrum diente das des Eisens. Um aber etwaige Änderungen im Apparat zwischen den zwei Aufnahmen zu eliminieren, wurde gleichzeitig mit dem Eisen auf der Kraterkohle eine minimale Menge der zu untersuchenden Substanz verdampft. Waren dann wirklich, z. B. infolge von geringen Temperaturänderungen, kleine Verschiebungen des zu messenden Spektrums gegen das Vergleichsspektrum vorhanden, so konnten diese durch Ausmessung der beiden Streifen gemeinsamen Linien bestimmt und somit unschädlich gemacht werden. Die Ausmessung der

10*

zwischen Spiegelglasstreifen gelegten Films erfolgte auf dem Meßapparat Nr. 4 des Observatoriums, dessen Schraube keine periodischen Fehler hat, wie eine Untersuchung derselben von mir und Dr. Münch zeigte. Die fortschreitenden Fehler, welche auch bestimmt sind, verlaufen durchaus regelmäßig und sind klein. Als Wellenlängenwerte für die Eisenlinien habe ich die von Exner und Haschek gegebenen verwendet, und zwar aus zweierlei Gründen.

Von den bedeutend genaueren Wellenlängenwerten der Eisenlinien von Kayser sind nämlich für eine Untersuchung, bei denen man Linien in engen Intervallen braucht, eine zu geringe Anzahl vorhanden, so daß ich sie aus diesem Grunde leider nicht verwenden konnte. Dann sollten aber auch die Wellenlängen der Terbiumlinien sich möglichst eng dem System von Exner und Haschek anschließen, da die Wellenlängentabellen dieser Herren zurzeit die einzig vollständigen sind und verdienterweise eine äußerst große Verbreitung gefunden haben. Die zufälligen Fehler in den Werten von Exner und Haschek erreichen allerdings häufig mehrere Hundertstel A.E., aber durch Benutzung einer großen Zahl von Linien und durch eine graphische Ausgleichung der Wellenlängen derselben hoffe ich einigermaßen davon unabhängig geworden zu sein. Die Genauigkeit der unten von mir gegebenen Wellenlängen der Terbiumlinien ist die gleiche wie die der Messungen von Exner und Haschek. Von Präparaten hatte mir Dr. Urbain folgende zur Verfügung gestellt:

A. Gadolinium. 1. Völlig reines Gadolinium aus den Mineralien Monazit und Xenotim.

2. Eine Anzahl Gadoliniumfraktionen vom Europium an bis zum Terbium. Das Oxyd der letzten derselben (Gd 37) ist schwach gelb und gibt die starken Terbiumlinien ziemlich kräftig.

B. Terbium. 1. „Nitrates doubles de Ni. Gd-Tb (14).“ Das bereits starkgelbe Oxyd gibt schon alle mittelstarken und starken Terbiumlinien.

2. „$Z\delta_7$“. Das schmutzig-dunkelgelbe Oxyd gibt bereits fast alle Terbiumlinien neben denen des Gadoliniums.

3. „$Z\delta_5$“. Das Oxyd ist fast schwarz mit einem Stich ins Rotbraune. Es ist fast reines Terbium, welches aber noch die starken Gadoliniumlinien im Bogen gibt.

4. „$Z\delta_3$“ und 5. „$Z\delta_1$“. Oxyde fast schwarz mit schwachem Stich ins Rotbraune. Spektrum wesentlich das des Terbiums.

6. „Tb-Dy 7, 8, 9“. Oxyde schmutzig-dunkelgelb. Es sind

alle Linien des Terbiums und fast alle des Dysprosiums vorhanden. Die drei Fraktionen zeigen nur sehr kleine Unterschiede.

C. Dysprosium und Neoholmium. 1. „Queues du fractionnement des Ethylsulfates de Tb; traces Tb, traces Ho, très-riches Dy" (Q). Oxyd schmutzig-hellgelb. Es treten die Linien des Dysprosiums hier vollzählig auf, daneben schwach die des Terbiums.

2. „Terres riches en Ho, pauvres en Dy, riches en Y. Fraction (4—5)" (Ho). Oxyd weiß mit schwachem Stich ins Gelbliche. Das Spektrum enthält im wesentlichen die Linien des Yttriums, die starken des Neoholmiums und die stärkeren des Dysprosiums.

3. „Dy 31, 35, 38, 41". Oxyd schwach schmutziggelb. Dy 41 ist reines Dysprosium.

Von den Aufnahmen dieser Präparate kamen zur vollständigen Ausmessung: $Z\delta_7$, $Z\delta_5$, $Z\delta_1$, Tb-Dy 8, Q mit insgesamt 10300 Linien neben 2000 Eisenlinien. Nachträglich habe ich noch den größten Teil des Dy 41 bearbeitet. Einzelne Linien sind in allen Fraktionen gemessen worden. Sämtliche Aufnahmen, Messungen und Reduktionen sind ausschließlich von mir selbst ausgeführt worden.

Das durch diese Messungen gewonnene Material habe ich nun einer eingehenden Diskussion unterzogen, um Klarheit über die Verunreinigungen zu erhalten. Zunächst sind mit Hilfe der Tabellen von Exner und Haschek diejenigen Linien eliminiert worden, welche von Elementen herrühren, die nicht zur Gruppe der seltenen Erden gehören. Hierher sind zu rechnen die Linien, welche aus den Kohlenstäben stammen, besonders Ba, Ca, Al, Si. Nicht völlig gelang wahrscheinlich die Eliminierung der Linien der verschiedenen Bandenspektren der Kohle, doch glaube ich, daß nur schwächere in den Tabellen geblieben sind, da bereits beim Ausmessen alle stärkeren durch Vergleichung mit dem Anhaltspektrum, in welchem sie auch vorkamen, erkannt und fortgelassen werden konnten. Die ultravioletten Cyanbanden störten übrigens das Bild des Spektrums erheblich und es sind durch sie schwächere Terbiumlinien in diesen Gegenden sicher unterdrückt oder verdeckt worden. Von anderen Elementen waren besonders Pt, Ni, Bi, Mg zu erwarten, welche durch die Fraktionierungen hineingekommen sein konnten. Die Präparate erwiesen sich indessen als völlig frei von diesen Elementen. Ein gleiches gilt von den seltenen Erden Ce, La, Pr, Nd, Sa, Eu. Das erste Element, dessen Linien auftraten, war das Gadolinium. Da die Herren Exner und Haschek über ein reines Gadolinium

von Demarçay zu ihren Untersuchungen verfügten, habe ich die Verunreinigungen auf Grund dieser Tabellen herausgesucht und nur in vereinzelten Fällen eigene Aufnahmen Urbainscher Präparate verwendet.[9]) In der Tabelle I habe ich alle stärkeren Gadoliniumlinien, welche nicht in Koinzidenz mit Terbiumlinien sind, zusammengestellt und die Intensitäten J, die sie in den von mir gemessenen Spektren hatten, angeführt.

Tabelle I.

Exner u. Haschek		J (Eberhard)				Exner u. Haschek		J (Eberhard)			
λ	J	$Z\delta_5$	$Z\delta_1$	Tb-Dy 8	Q	λ	J	$Z\delta_5$	$Z\delta_1$	Tb-Dy 8	Q
3027.74	8	6				3814.18	10	3			
3100.66	10	6	0	0		50.85	8	1			
3350.63	8	6	2	0		51.15	8	1			
3418.87	8	3				52.65	10	6			
22.62	10	6	2			94.88	8	3			
39.37	8	3				3916.70	10	5	1		
40.13	8	5				4037.49	10	3			
81.49	8	4				38.03	8	3			
3545.94	10	3	0			49.59	8	4			
85.12	10	3				50.05	10	5			
3646.36	15	4				63.62	20				
54.78	8	2				70.51	10				
56.31	8	3	0			85.73	10	4			
64.78	8	5	0			98.80	10	3	1	0	
71.39	10	3				4212.16	8	4			
3712.88	8	5				26.02	8	4			
43.68	10	3				62.24	10	7	0		
68.60	20	7				4327.29	10	6			
96.62	10	2				42.35	10	3			

Es folgt aus dieser Tabelle, daß Q völlig und Tb-Dy 8 so gut wie ganz frei von Gadolinium sind, $Z\delta_1$ auch nur sehr geringe Spuren enthält.

Zur Eliminierung der Yttriumlinien habe ich die Tabellen von Kayser und die von Exner und Haschek benutzt und habe in der Tabelle II die Resultate gegeben. Ich möchte besonders darauf hinweisen, daß hiernach Yttrium in $Z\delta_7$, $Z\delta_6$, $Z\delta_1$ sicher fehlt. Auch in Dy 41 sind alle Yttriumlinien abwesend.

Tabelle II.

Exner u. Haschek		J (Eberhard)			Exner u. Haschek		J (Eberhard)		
λ	J	$Z\delta_5$	$Z\delta_1$	Tb-Dy8	λ	J	$Z\delta_5$	$Z\delta_1$	Tb-Dy8
3600.91	10			0?	4177.74	30			
3710.48	20			1	4309.81	20			
3774.52	20				4375.12	50			
3788.88	30			2	4398.25	20			
4077.54	20				4422.81	10			
4102.57	20								

Für die Aufsuchung der Linien der anderen Yttererden bin ich durchaus auf meine eigenen Untersuchungen angewiesen gewesen, da alle von Exner und Haschek benutzten Präparate sehr komplizierte Mischungen waren, ja, bei einigen (Erbium, Thulium, Ytterbium) überhaupt noch die elementare Natur zweifelhaft ist. Zum Glück war Urbain die Isolierung des Dysprosiums gelungen, so daß ich durch Ausmessung und vorläufige Aufstellung des Dysprosiumspektrums wenigstens diese Linien auslesen konnte, welche gerade am meisten als Verunreinigung in Betracht kommen. In Tabelle III sind vorläufige Werte der Wellenlängen und Intensitäten der stärkeren Dysprosiumlinien[10]) gegeben, soweit nicht Koinzidenzen mit Terbiumlinien vorlagen, und daneben sind wieder die Intensitäten dieser Linien in den Terbiumpräparaten gestellt.

Tabelle III.

Eberhard						Exner und Haschek		Eberhard						Exner und Haschek	
λ	Q	Tb-Dy8	$Z\delta_1$	$Z\delta_6$	$Z\delta_7$	λ	J	λ	Q	Tb-Dy8	$Z\delta_1$	$Z\delta_5$	$Z\delta_1$	λ	J
2906.53	6	4				.53	2	3143.92	5	2				.93	2
14.09	6	0	0			.08	3	46.25	6	3				.24	2
34.62	6	5				.60	3	52.00	5	3	1			.00	2
44.70	5	2				.67	3	87.80	6	3	0			.80	2
53.88	5	1				.82	2	93.41	6	3				.42	3
77.57	6	3	0			.53	1	3205.61	6					.57	1
86.06	7	2				.04	dp. 2, 2	08.96	6	3	2	0		.94	2
91.73	5					.73	2	12.20	5	0				.16	1
3002.51	5	2				.51	2	15.31	6	3	0			.30	3
03.89	6	2				.86	2	16.75	8	7	3			.77	6
15.22	6	2				.16	2	23.39	6	3				.41	3
15.82	6	4				.77	2	25.23	6	2				.23	2
17.10	6	2				.09	dp. 1, 2	36.77	7	3				.75	2
25.73	6	2				.71	2	48.47	5	3				.45	2
26.30	6	5	0			.26	3	56.38	5	3	0			.40	2
29.95	5	2				.91	2	60.82	5	3	2	1		.84	2
36.83	5	2				.80	2	66.12	5	3	2			.12	1
47 68	7	4				.66	3	66.32	5	2				.33	2
51.60	5	3				.57	2	69.24	6	3				.22	2
52.44	5	2				.45	2	72.88	6	3				.85	1
60.17	5	2				.14	2	80.25	5	4	1			.22	3
62.76	5	4	0			.72	3	88.06	5	2				.05	2
72.03	6	5	0			.03	3	3308.97	9	6	2			.99	10
73.68	6	4				.66	3	16.42	7	4	2			.42	4
3102.04	7	3				.02	3	17.22	6	3	1			.23	2
03.36	5	2				.36	3	20.02	7	6	3			.02	5
03.97	5	3				.94	3	41.12	6	4	1			.12	4
05 12	5	0				.10	2	42.00	5	3	2			.00	2
20.28	5	3				.30	2	58.38	7	2				.39	2
28.51	7	4	0			.54	3	68.24	6	5	1			.21	5
40.74	6	4	2	0		.75	4	84.23	8	1				.21	2
41.25	6	4	0			.23	4	85.15	9	7	4	0		.19	10

Eberhard						Exner und Haschek		Eberhard						Exner und Haschek	
λ	Q	Tb-Dy8	$Z\delta_1$	$Z\delta_5$	$Z\delta_7$	λ	J	λ	Q	Tb-Dy8	$Z\delta_1$	$Z\delta_6$	$Z\delta_7$	λ	J
3388.83	6	0						3784.05	5	3				.08	2
96.31	7	6	0			.31	6	86.31	6	4	3			.34	8
3407.94	8	5	3			.94	6	88.56	5	3	2			.57	5
14.95	6	4				.95	3	3812.41	6					.43	2
19.73	8	4	2	1		.72	4	25.82	5	4				.77	3
29.15	6	2				.23	1	72.30	7	5	3			.28	10
29.57	7	4	2	0		.56	2	92.08	5	2				.05	1
45.73	8	6	3			.72	8	98.68	7	6	3	0		.69	10
50.05	5	3				.02	2	3914.14	5	2	0			.13	2
54.49	6	3	2			.50	dp. 4, 2	15.02	6	3	0			.02	4
63.51	6	2	0			.46	1	15.75	6	3	1			.74	4
71.27	6	3				.27	2	31.67	5	5	3			.72	5
71.73	7	3				.72	3	42.66	6	4	0			.66	4
77.23	6	4	3			.21	4	44.85	9	9	4	1		.87	20
97.97	5	2				.93	2	54.69	6	4	1			.68	3
3501.59	5	2				.56	2	78.70	8	8	4			.70	10
04.68	7	3				.64	3	79.61	6	5				.57	3
17.41	6	3	1			.38	3	83.78	7	6				.82	10
24.15	8	5	3			.19	10	84.40	6	4				.38	4
31.89	10	10	3	2		.90	20	96.84	6	6				.90	10
35.12	5	4	3	0		.12	8	4000.59	10	9	4	1		.67	20
36.18	6	4	3	0		.15	8	11.44	5	5	0			.42	3
38.67	7	5	3			.65	8	24.57	6	4	0	0		.56	3
42.48	6	4	1			.50	6	27.94	6	4	0			.91	1
45.13	5	3	1	0		.12	2	42.12	6	4				.11	3
50.39	7	6	3			.37	5	46.13	10	10	4	2		.11	20
51.77	5	3	2			.79	4	48.51	5	3				.46	2
63.31	5	3	2			.30	4	50.73	7	7	3			.72	10
73.99	5	4				.99	3	73.31	8	6	4	2		.30	10
74.30	5	3	1	0		.31	4	78.10	10	9	4	0		.11	15
76.42	5	3	2			.40	5	4111.50	7	5	3			.51	10
77.05	5	4	2			.01	5	19.45	6	3	0			.47	3
96.21	5	2				.18	2	24.79	6	4	0			.80	3
3602.97	5	1				.96	2	29.58	6	6	2	0		.60	5
14.24	4	2				.21	2	43.26	6	6	2			.25	6
24.43	5	3				.40	2	68.14	8	7	3			.15	8
35.41	6	3				.39	3	4206.74	7	7	4			.72	4
36.38	5	2						11.92	10	10	5	1		.89	20
37.45	7	3				.40	3	18.28	9	8	2			.26	5
44.05	6	2				.04	3	21.32	8	7	3			.29	10
45.54	10	7	4	2		.52	10	25.34	7	6	3			.31	5
46.01	5	4	3			.96	3	47.52	5	4				.47	2
72.45	6	4	3			.43	4	95.18	9	6				.18	8
74.20	6	5	4			.21	4	4325.30	6	2	0			.29	3
85.96	7	4				.92	3	39.83	6	5	1	0		.80	3
94.98	7	6	1	0		.98	8	58.65	7	6	1			.60	3
97.65	6	3				.65	3	74.43	6	6	0			.42	3
98.34	6	4	1			.32	4	74.94	6	5	0				
3701.79	6	3				.76	3	95.15	9	7	4	0		.12	3
24.63	5	4	1			.59	4	4449.92	9	9	4			.88	10
57.51	6					.52	6	68.34	6	5	0			.31	3

Danach ist $Z\delta_7$ ganz frei von Dysprosium, und $Z\delta_6$ hat nur schwache Spuren der stärksten Linien.

Ein reines Neoholmium steht mir zurzeit noch nicht zur Ver-

fügung, ich konnte aber mittels des Präparates Ho wenigstens die allerstärksten Linien mit Sicherheit als dem Neoholmium angehörig nachweisen und führe diese in Tabelle IV an.

Tabelle IV.

Eberhard						Exner und Haschek	
λ	Q	Tb-Dy8	$Z\delta_1$	$Z\delta_5$	$Z\delta_7$	λ	J
3399.06	2	0	1			3399.09	10
3416.55	1					3416.57	8
3485.02	2					3484.97	10
3515.74	1					3515.72	10
3891.21	3					3891.18	20
4045.64	1					4045.59	10
4054.05	2					4054.08	10

Danach ist $Z\delta_7$ und $Z\delta_5$ völlig frei von Neoholmium, und diese Erkenntnis ist ausreichend. Man sieht hiernach, daß sich die mir zur Verfügung stehenden Präparate in glücklichster Weise ergänzten.

Ein sicheres Auslesen der Linien der Erbiumkomponenten, des Thuliums und der Ytterbiumkomponenten[11]) ist zurzeit aus den oben angeführten Gründen nicht möglich, und es würde daher die große Gefahr bestanden haben, daß Linien dieser Elemente in meinen Terbiumtabellen vorhanden sein könnten. Daß dies nicht der Fall ist, ist dem Umstande zuzuschreiben, daß Urbain eine Fraktionierungsmethode gefunden und angewendet hat, bei welcher die sehr bedeutenden Yttriummengen des Rohmaterials sich zwischen Neoholmium und Erbium abscheiden, also schon das Neoholmium und um so viel mehr das sich vor diesem abscheidende Dysprosium und das sich wiederum vor diesem noch abscheidende Terbium frei von Erbium, Thulium, Ytterbium sein müssen. Das völlige Fehlen der sehr starken Yttriumlinien in den Präparaten $Z\delta_7$, $Z\delta_5$, $Z\delta_1$ ist bei der erwähnten Sachlage ein absoluter Beweis für die Abwesenheit von Erbium, Thulium und Ytterbium in den Terbiumpräparaten. Gleichwohl habe ich es nicht unterlassen, die starken Linien, welche Exner und Haschek diesen Elementen zuschreiben, unter den Terbiumlinien aufzusuchen, allerdings mit negativem Erfolge, was schließlich auch für das Scandium gilt. Es ist nach der vorhergehenden Diskussion klar, daß Dr. Urbain in der Tat die Reindarstellung des Terbiums in hervorragender Weise gelungen ist, nachdem es 60 Jahre von zahlreichen Forschern ersten Ranges vergeblich versucht worden war.

In der nun folgenden Tabelle der Terbiumlinien ist jeder Wert der Wellenlänge und der Intensität ein Mittelwert aus drei, vielfach

aus vier einzelnen Werten, welche aus den Messungen von $Z\delta_7$, $Z\delta_5$, $Z\delta_1$, Tb-Dy 8 gewonnen worden. Nur in ganz vereinzelten Fällen (meist für schwache Linien) sind die Zahlen der Tabelle Mittel aus zwei Einzelwerten und dies auch nur dann, wenn die betreffende Linie sowohl in $Z\delta_7$ wie in $Z\delta_6$ vorhanden war, so daß ihre Zugehörigkeit zum Terbium nahezu sicher ist. Ich habe alle in den Spektrogrammen vorhandenen Linien gemessen, soweit sie nicht sofort als Linien der Kohle erkenntlich waren. Den schwächsten, noch gut meßbaren Linien ist die Intensität 1, den stärksten die Intensität 10 zuerteilt worden. Die allerschwächsten, noch eben sichtbaren, aber nicht mehr sicher meßbaren Linien (Intensität 0) sind in der folgenden Tabelle fortgelassen worden; es sind übrigens nicht viele. Für die Abschätzung der Intensität war sowohl die Stärke der Schwärzung als auch die Breite oder der Gesamteindruck der Linien maßgebend, nur bei diffusen Linien wurde die Intensität lediglich nach der Stärke der Schwärzung angesetzt. Die Bezeichnungen: br, dp und r bedeuten breit, doppelt, nach Rot verwaschen. Ist eine Linie nicht zweifelfrei dem Terbium zuzuerteilen, so ist dies durch ein beigesetztes Fragezeichen bemerkbar gemacht.

Neben den von mir gefundenen Werten der Wellenlängen und Intensitäten habe ich in den Tabellen noch diejenigen aus dem Holmiumspektrum von Exner und Haschek angegeben, welche den Terbiumlinien anzugehören scheinen, außerdem aber diejenigen Linien des Gadoliniums, Yttriums, Dysprosiums, welche den Terbiumlinien benachbart sind. Auch hier sind es für das Dysprosium nur vorläufige Werte.

Tabelle V.

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen	Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J		λ	J	λ	J	
2759.65	1				2886.03	1			
69.69	2	.65	1		86.42	3	.38	1	
84.63	1				87.54	1			
2800.66	1	.65	2	Dy .65 (2)	94.58	2	.58	1	
09.46	3	.40	1		97.58	5	.59	1	
12.79	1	.75	1		98.96	4	.95	1	
27.56	1				2901.67	1	.70	1	
44.08	1				10.44	2	.47	2	
55.10	1				11.96	2	.93	1	
55.80	1				14.87	4	.88	1	
57.84	3	.79	1		15.70	3	.70	1	
61.47	1				16.37	3	.38	1	
84.82	1	.77	1		19.06	2			

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen	Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J		λ	J	λ	J	
2924.28	1				3062.90	1			
24.64	1				64.20	4	.15	1	
26.07	1				64.69	1	.67	1	
31.53	1				65.32	1	.28	1	
33.02	3	.99	1		65.82	1			
33.94	1				66.02	1			
34.90	1				67.31	5	.30	1	
36.49	1				69.14	6	.11	dp. 1, 1	
40.17	3	.13	1		70.19	7	.17	2	
41.81	1				72.79	5	.82	1	Gd .74 (3)
45.04	2				76.18	2			
45.84	2				79.01	6	.99	2	
46.93	1			Dy .95 (3)	80.27	1			
49.20	1				81.68	2			
50.18	1	.18	1		82.17	1	.20	1	? Gd .15 (10)
56.35	4	.32	1		82.53	5	.52	1	
60.72	1				83.94	1			
63.01	1	.00	1		86.14	1			
64.12	1	.12	1		86.91	2			
64.87	2	.85	1	Dy .90 (2)	87.66	1			Dy .67 (2)
68.96	3	.97	1	Dy .02 (2)	88.55	6 br	.52	1	
77.89	2	.91	1		89.25	1	.19	1	Gd .31 (1)
87.17	1				89.70	5	.66	2	
88.81	2	.80	1		91.80	1			
92.09	1				92.13	1			Gd .15 (2)
96.12	1	.12	1		93.06	1			
99.18	3			Gd .20 (5)	93.32	1			Dy .25 (3)
3004.71	2	.70	1		93.55	1	.56	1	Dy .63 (1)
05.65	4	.66	1		93.96	1	.95	2	
09.44	4	.42	1	Gd .47 (1)	96.97	2	.00	1	Gd .92 (1)
10.71	4	.70	1		97.53	1	.52	1	
12.18	1				3102.66	5			
13.07	1				03.10	5	.10	1	
13.77	2	.81	1		09.27	2	.28	1	
16.36	5	.36	dp. 1, 1		09.93	2	.90	4	? Dy .89 (6)
19.32	3	.27	1		12.53	1			
20.47	4	.44	1		12.68	1			
22.10	1				13.72	4			
23.57	3				14.56	1			
23.88	1				17.37	2			
27.46	4	.44	1		18.01	2	.02	2	Gd .07 (1), Dy .04 (4)
29.38	1				19.73	4	.71	1	
31.72	5	.73	1		21.55	1	.55	1	
34.22	2			Gd .20 (8)	22.06	3	.07	1	
35.00	1				22.93	3			
37.14	1	.13	1		23.16	4	.17	1	
38.37	1	.40	3	Dy .43 (6)	24.12	2			Gd .16 (3)
38.81	2	.80	1		24.65	1			
43.74	1 br				29.00	1			
45.08	5	.06	1		30.78	1 br			
47.11	1				31.48	3			
51.24	5				34.37	4	.39	1	
52.34	1				35.41	2			Dy .51 (6)
53.41	2				37.40	2			
53.71	6	.71	2	Gd .70 (3)	38.75	1			Gd .81 (1)
61.96	1				39.77	6	.74	1	

Eberhard λ	Eberhard J	Exner u. Haschek λ	Exner u. Haschek J	Bemerkungen
3140.18	4	.15	1	
43.56	1			
44.56	1	.60	1	
45.33	4	.31	2	Dy .32 (3)
46.35	2			
46.83	2			
47.07	4	.02	1	
47.27	4	.25	1	
48.84	4	.85	1	
54.85	1			
55.22	1			
55.74	3			
57.28	1	.30	1	Dy .31 (2)
57.62	1	.64	1	Dy .66 (2)
58.20	1			
58.80	2			Gd .75 (1)
59.35	2			
59.52	2			
62.55	2			
63.02	4			
63.95	3			
64.21	3	.22	1	
64.88	3			
65.86	5	.87	1	
67.62	4	.60	2	
68.42	5			
68.71	1	.74	1	Dy .76 (2)
69.93	5			
71.30	2			
72.04	1			
73.84	4			
73.94	1	.90	2	
74.76	5	.80	1	
75.55	1			
76.90	1			
77.15	1			
77.61	1 br	.66	1	Dy .63 (2)
79.94	1			
80.66	6	.72	1	
81.30	1			
82.91	1			
83.39	3	.34	1	Dy .32 (3)
83.76	3			
83.98	3	.01	1	
85.67	2			
86.33	2			
87.37	6	.39	2	
88.15	6	.18	1	
88.68	2			
89 87	1	.92	1	Dy .90 (2)
90.10	2			
90.80	1 br	.80	1	Dy .76 (2)
92.58	1			
93.13	1	.09	1	
94.31	2			
94.83	4			
3195.74	5			Y .75 (3)
98.15	1			
99.67	7	.65	1	Gd .67 (1)
3200.84	3			
02.06	1			
02.82	2			?
03.05	2			
07.19	3	.23	2	Dy .25 (6)
07.63	4			
08.09	3			
09.66	3			
10.15	1			
10.32	3			
15.15	3			
15.63	1			
19.04	8	.05	2	
20.09	6	.10	2	
20.34	1			
23.10	3			
24.84	1			
25.63	1			Gd .57 (2)
27.10	1			
27.61	1			
29.30	2			
29.81	1 br			
30.13	4			
30.85	1			
31.18	3	.17	1	
31.59	1			
32.16	2			
33.69	1			
34.62	2			
35.88	3			Dy .97 (6)
36.29	2			Gd .26 (1)
39.39	1			
39.74	2 br	.69	1	
40.11	5	.14	1	
40.78	4			
42.06	1			
43.32	3			
44.74	1			
45.31	3			Dy .25 (5)
45.52	1			
46.64	1			
47.32	1			
47.98	1			
49.75	2			
50.63	1			
50.88	1			
51.06	1			
51.37	4	.42	5	Dy .41 (7)
52.44	6	.45	1	
53.68	1			
55.34	2	.36	1	
58.53	1			
59.54	4	.51	1	

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J	
3260.23	4			Dy .12 (6)
60.80	1	.84	2	Dy .83 (4)
60.97	2			
61.86	5			
62.83	3			
63.09	5	.10	1	
63.87	1			
64.05	3	.03	1	
64.19	1			
65.05	3			
66.09	2	.12	1	
66.55	6	.52	1	
68.26	4	.20	1	
68.65	3	.66	1	
70.70	1 br			
70.83	1			
72.53	4	.48	1	
73.28	2			
74.31	3			Gd .30 (1)
74.45	2			
75.84	1	.87	1	Dy .92 (2)
77.45	3	.45	1	
77.85	1 br			
79.22	1			
80.44	6	.40	2	
81.55	6	.55	1	
83.26	6	.27	1	
83.96	1			
85.16	5	.16	1	
85.33	3			
86.29	1	.30	1	
87.08	1 br			
87.70	3	.67	1	
91.69	4	.68	1	
93.20	4 r	.18	2	
94.16	4			Gd .21 (2)
95.44	2	.50	1	
98.34	2	.34	1	
98.79	4	.76	1	
3304.22	2	.19	1	
04.39	2	.45	1	Dy .42 (2)
05.07	3	.09	2	
05.51	2			Dy .55 (2)
07.53	5 br			
07.92	1			
08.66	2			Gd .66 (1)
09.28	2			
10.24	1			
10.49	1			
10.92	2			
12.70	1			
12.90	3	.86	3	
14.45	3			
15.17	1			
17.71	2			
18.17	1			Gd .19 (1)

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J	
3319.31	1			
19.93	1 br			Dy .02 (5)
21.02	1			
21.25	4 br	.23	1	
22.38	5	.40	1	
23.52	3			
24.03	3	.06	1	
24.54	8	.56	4	
25.64	3	.64	1	
27.24	3	.20	2	
29.20	5	.20	1	
33.33	3	.30	1	
34.07	2			
34.47	1			
34.62	3	.56	1	Dy .56 (1)
35.56	2			
36.87	5	.90	1	
38.18	3	.14	1	
39.15	5	.14	1	
39.75	2			
43.10	1			
43.71	1	.69	2	Dy .65 (1)
43.90	1			
46.00	1			
46.49	1	.45	1	
47.41	3	.36	1	
48.25	3	.20	1	
48.43	1			
48.70	3	.70	1	
49.57	6	.54	1	
50.64	2			Gd .63 (8)
51.58	1			
53.05	3			
57.50	3			Dy .46 (1)
59.47	1			
59.99	2			
60.39	2			
62.32	5			Gd .40 (8)
64.33	2			Gd .36 (2)
64.48	1			
65.01	7	.01	1	
65.42	3			
66.31	1	.33	1	
67.31	3	.30	1	Gd .22 (1)
68.67	1			
70.73	3	.70	1	
71.65	3	.65	1	
72.50	4	.50	1	
72.85	1	.90	5	Dy .88 (3)
74.56	3			
75.18	4	.16	1	
76.51	2	.47	1	Dy .50 (3)
76.79	3	.74	1	
77.80	4			
78.86	4			
79.02	4	.00	2	

Eberhard λ	Eberhard J	Exner u. Haschek λ	Exner u. Haschek J	Bemerkungen	Eberhard λ	Eberhard J	Exner u. Haschek λ	Exner u. Haschek J	Bemerkungen
3379.32	1				3430.76	4			
80.78	4	.79	1		32.03	1			
81.01	2				32.51	3			
81.74	1	.70	1		33.38	5	.40	1	
82.91	4	.91	1		34.57	2	.51	5	Dy .50 (6)
86.61	4			Dy .70 (3)	35.08	1			
87.77	1				35.70	1			
88.51	1	.48	1		36.27	1			
89.72	2				37.12	3	.06	1	Dy .07 (1)
90.15	3				38.73	3			
90.78	1				39.22	1			
91.05	1			Gd .04 (1)	39.87	2	.86	1	Gd .93 (3)
91.39	3			Gd .45 (1)	40.55	4	.55	1	
91.80	1				41.84	1			Gd .92 (2)
92.20	2				44.06	1			
93.12	1	.10	1		44.74	3	.70	1	
93.68	2			Gd .76 (2), Dy.	44.91	1			
94.94	3	.97	1	[.71 (7)	46.52	5	.46	1	
95.35	3				49.02	1			
97.36	1			Gd .35 (1)	49.61	2			
97.76	2				52.56	2			
98.49	4	.45	1		53.01	1			
98.69	1				53.60	1			
99.23	3				54.24	3			Gd .30 (3)
3400.10	2			Gd .12 (3)	55.55	1			[breit
00.64	3	.62	1		56.15	2	.13	10	Dy .13 (3, sehr
00.99	4	.01	1		56.71	1	.68	4	Dy .67 (6)
02.45	4				57.18	3			Gd .17 (2)
04.91	3				58.77	3	.73	1	
06.16	3				60.57	3	.54	2	Dy .54 (2)
07.25	1	.30	2	Dy .31 (2)	61.14	4	.10	5	Dy .10 (5)
09.00	1				62.68	1			
10.04	1				62.98	1			
10.56	3				63.12	2			Gd .14 (3)
10.83	3	.85	2		64.76	1 br			
13.92	5	.92	5	Dy .94 (7)	66.13	2			
15.59	1				67.03	2			Gd .09 (3)
16.40	4				68.17	5	.15	1	
16.71	1				68.55	1	.55	2	Dy .58 (2)
17.87	2				69.84	1			
18.11	1				70.01	1	.00	1	Dy .06 (1)
20.47	5	.46	1		70.52	3	.46	1	
23.21	1				71.87	3			
23.56	1				72.52	3	.49	1	
24.14	2			Gd .07 (5)	72.95	6	.95	1	
24.46	1				73.18	2			
24.83	1				73.94	2			Dy .84 (3)
25.57	1				75.46	1 br			
26.06	2			Gd .08 (3)	76.28	2			
26.48	2			Gd .46 (2)	76.45	2	.47	1	Gd .45 (2)
28.29	1	.26	2		79.40	1			
28.87	1				80.33	4	.32	1	
29.24	1	.26	1		80.63	1 dp	.57	1	
29.92	1				81.69	2			
30.31	1				82.98	2	.91	1	Dy .93 (3)
30.49	1				83.20	3	.16	1	

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen	Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J		λ	J	λ	J	
3483.85	3	.83	1		3539.05	2			
84.86	1 br			Dy .84 (2)	39.97	1			
87.43	3			Dy .38 (2)	40.41	5	.41	1	
87.78	2			Dy .72 (3)	43.38	3			
88.96	1				44.03	4			
89.65	4	.63	1		44.54	1			? Dy .54 (3)
89.91	2				46.64	2			
90.42	1				51.14	1 dp			
91.41	2	.39	1		52.12	3	.17	1	Dy .19 (2)
91.94	1				55.42	3			
92.13	2 br	.13	1	Gd .10 (6)	55.87	1	.83	1	?
92.69	3	.66	1		56.24	1			
93.14	2				56.39	1			
94.39	2				58.91	1 br			
95.53	2				59.39	1 br	.42	2	?
96.43	1	.46	3		59.54	2			
98.90	1	.82	3	Dy .86 (3)	59.88	3			
99.47	1 dp				61.88	6 br	.83	3	
3500.20	1				63.05	3	.09	1	
00.42	3				65.87	3	.84	2	
00.99	5	.96	1		66.25	1	.23	1	Dy .21 (1)
04.18	1				67.50	5	.50	2	
04.91	2				67.99	1			
05.26	1	.24	dp. 1, 1		68.64	8	.63	4	
06.05	3				69.11	5	.14	2	
07.58	3	.60	1	[pellinie	71.49	1			
09.32	10	.30	8	Vielleicht Dop-	72.25	2	.28	1	
10.25	2	.22	1	Gd .26 (1), Dy.	75.77	1 dp			
11.21	1	.15	1	[.28 (2)	76.03	2			
12.73	2	.70	2	Gd .66 (4), Dy.	76.78	1	.74	1	
13.24	4	.20	1	[.70 (3)	77.21	3			
14.01	1				79.36	5	.33	1	Dy .27 (2)
14.31	1	.27	1		85.24	2	.21	5	Dy .22 (3)
15.16	3	.16	1		87.60	3	.56	1	
15.64	2				87.86	1	.90	1	Y .86 (1)
16.31	2				89.74	1			
16.79	1				91.55	2	.58	4	? Gd .56 (2),
19.91	4				91.78	2			[Dy .57 (6)
20.95	2	.96	1		93.23	3 br	.29	1	
23.10	1	.02	2	Dy .02 (2)	93.88	2	.85	1	
23.33	1				94.41	2	.42	1	
23.82	7	.81	2		94.73	1	.75	1	
25.27	3	.27	1	Gd .28 (1)	95.12	3			Dy .20 (5)
25.79	3	.81	1		96.52	5	.52	1	
26.02	1				96.97	1			Gd .99 (1)
26.91	1				97.96	1			
29.93	2				98.21	3			
30.57	1	.57	1	? Dy .57 (1)	3600.19	2			
32.00	2				00.55	6	.50	4	Dy .56 (4)
32.84	2				00.94	1			
33.79	2				01.68	1	.65	1	
33.99	2				01.86	2			
36.51	3				02.64	1			
37.32	1				05.04	4	.04	1	Gd .00 (4), Dy.
37.88	1			Dy .83 (2)	06.14	2			[.04 (1)
38.03	3				06.31	3	.26	5	Dy .28 (6)

Eberhard λ	Eberhard J	Exner u. Haschek λ	Exner u. Haschek J	Bemerkungen	Eberhard λ	Eberhard J	Exner u. Haschek λ	Exner u. Haschek J	Bemerkungen
3607.66	1				3655.01	5	.99	2	Dy .02 (3)
08.00	1			Gd .01 (1)	56.63	1			Dy .58 (1)
08.35	1				56.90	1			
09.20	1				58.42	2			Gd .35 (1)
09.70	1 dp				59.01	6 dp	.00	3	
10.00	1				59.58	3			
11.42	3				60.62	2			
11.61	3				60.89	3	.85	1	
13.17	3	.21	2	Dy .22 (3)	63.27	5	.25	1	
13.47	1				64.45	1			
13.81	3	.80	1		65.75	1			
14.79	3	.77	1	Dy .86 (2)	68.14	1	.11	1	
15.58	1				68.64	1	.66	1	Dy .69 (1)
15.77	4 br	.76	1		69.79	1	.79	1	
16.71	4	.70	2		70.80	1			
18.01	5	.98	1	Dy .95 (3)	71.52	2			
18.31	2	.25	2	Dy .23 (4)	72.51	2			Dy .45 (6)
19.86	4	.85	1		75.91	2			
22.27	2	.25	1		76.52	8	.48	3	Dy .58 (1)
24.02	4				78.04	3			
24.89	3				78.94	2			
25.66	6	.64	2		81.62	1			
26.27	1				82.45	7	.45	2	
26.63	5	.61	1		83.44	1			
27.01	2			Gd .02 (1)	84.99	2	.00	1	
28.31	3 br	.35	1		87.34	1			
28.87	1			Y .85(4)[.57(5)	88.32	5	.30	1	
29.59	4 br			Gd .66 (2), Dy	89.28	4	.24	1	Dy .18 (1)
30.40	3	.35	5	Gd .39 (1), Dy	89.88	2			
31.20	2			Dy.20(1)[.39(6)	91.32	7 br	.32	2	
31.64	4				92.15	1			
33.43	6			Dy .41 (2)	93.00	4			
35.58	3				93.74	2	.73	1	Gd .76 (1)
38.59	4	.58	1	Dy .64 (3)	94.87	1			
39.06	1	.03	1	Dy .05 (1)	96.45	3	.40	1	
39.95	4	.99	1	Dy .00 (2)	97.03	4	.05	2	
40.91	1	.95	1	Dy .97 (3)	97.91	1			? Gd .89 (5)
41.80	6	.77	1		99.50	4			
42.19	1				3700.28	1			
42.50	1				00.47	1			
42.82	3				01.47	1			
43.43	2				03.01	8	.99	4	
43.90	1				03.64	1			
44.28	2				04.05	8	.05	3	
45.96	3	.96	1	Dy .00 (5)	05.25	2			
46.28	1			Gd .36 (15)	06.54	4	.53	1	
46.58	1				08.93	3			
47.19	4				09.51	4			
47.87	4				11.92	8 br	.90	2	Dy .81 (5)
49.51	1				14.56	1 br			
50.55	7	.51	3	Dy .57 (2 br)	16.24	2			
51.08	3	.10	1	Gd .09 (2)	16.58	2	.54	1	Gd .52 (5)
52.03	3	.00	1		17.07	1	.05	2	Dy .10 (3)
52.43	2	.41	1		17.64	3			Gd .60 (4)
53.11	3				18.06	1			
54.02	2	.00	1	? Dy .02 (2)	18.65	2			

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen	Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J		λ	J	λ	J	
3719.62	3			Gd .63 (10)	3794.50	1 br	.51	1	
20.46	1				98.01	1			
20.59	1				98.66	3	.70	1	
22.79	2	.79	1		99.09	1			
23.26	3				99.72	3			
25.11	2				3801.96	2			
25.59	2 br	.59	1	Gd .63 (3), Dy	02.33	2			
28.83	2	.88	1	[.62 (1)	06.53	1			Dy .47 (4)
29.12	3				07.00	3	.00	2	
30.07	5	.05	1		11.82	2			
30.57	1				12.84	2	.83	1	
32.00	1				13.28	1			Dy .27 (2)
32.54	5	.53	1		16.33	1 br	.31	3	Dy .35 (3)
34.88	2				20.26	1			
35.17	2			?	20.55	1			
38.57	1 br				20.93	2			
39.06	2				23.23	1			
40.51	3				24.51	2	.50	2	
41.35	4	.32	2		42.61	4			
41.76	3			[.02 (2)	43.16	3			
42.04	3	.02	1	Gd .05 (1), Dy	44.39	1			
43.27	3	.21	1	Dy .24 (2)	48.91	4			
45.20	3	.17	2		52.02	1			
46.72	3				74.30	6	.25	10	Dy .34 (4)
47.33	4	.33	1		85.27	1	.23	1	
47.52	6	.48	1		86.18	1			
48.97	1				87.00	3	.96	1	
49.47	1				87.85	2			Gd .87 (1)
49.88	1				88.40	2	.37	1	
51.81	1 br				90.03	1			
52.37	1 br			Gd .42 (1)	93.52	3			
53.74	2				94.73	1 dp			
55.38	6	.35	2	Gd .38 (1)	96.16	3			
57.58	3			Dy .52 (6)	96.74	4	.78	1	
58.06	4				97.45	1			
58.46	1			? Gd .46 (5)	98.03	3	.01	1	
59.53	3 br	.50	1		99.34	8	.32	3	
60.34	1				99.72	3	.77	1	
61.25	1				3900.92	1			
62.88	1	.89	1		01.47	3	.47	2	
65.26	6	.28	2		01.79	1			
67.65	3			Dy .74 (2)	02.14	1 br			
75.41	2				03.29	1			Dy .23 (1)
76.62	7				04.33	1	.35	2	Dy .38 (3)
77.63	2	.57	2	Dy .59 (3)	04.72	1 br			
79.36	2			Dy .32 (2)	05.72	1	.73	3	? Si .69 (10),
80.14	1				06.71	1			[Dy .69 (2)
81.80	1				08.23	3	.17	1	
83.62	3			Dy .67 (5)	08.82	2			
85.52	1	.54	3	? Dy .54 (3)	09.30	4	.28	1	
87.35	4			Y .31 (2)	09.69	4	.71	1	
89.20	1				10.31	2	.28	1	Dy .24 (1)
89.86	1				10.56	1			
90.06	2				10.78	1			Dy .70 (1)
92.35	1				11.01	2			
93.69	3	.70	2		12.42	1			

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen	Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J		λ	J	λ	J	
3912.93	2 dp			Dy .00 (2)	3967.80	2			
13.62	2				70.35	4	.36	1	
13.93	1			Gd .92 (1)	71.90	3	.90	1	Gd .91 (4)
14.72	2				72.22	2	.24	1	
15.54	5	.57	1		73.07	1			Dy .18 (1)
17.11	1				74.41	4	.47	1	
17.45	2	.48	3	Dy .49 (2)	74.84	2	.86	2	
18.97	2				76.99	10	.00	5	
19.67	7 r	.64	1		80.41	1			
20.11	2				81.29	5	.32	1	
20.88	4				82.02	10	.09	8	Dy .10 (7)
21.16	1				82.47	1	.47	1	
21.91	1				84.00	3			
22.23	5	.25	1		84.18	3			
22.88	5	.92	1		84.96	1			
23.13	1				85.22	2			
24.53	2			Dy .60 (2)	86.48	3	.49	1	
24.95	2				87.84	1	.78	1	
25.57	7	.57	2		89.63	1			
29.94	2 dp			Dy .86 (1)	90.75	3			
30.95	3				91.73	1			
32.50	2 br				92.33	1			
35.38	7 r	.35	2		93.00	1			
37.30	1	.30	1	Dy .32 (1)	93.67	4			Dy .71 (2)
37.77	2	.74	1		95.27	1			
39.68	8	.68	2		95.93	1	.94	1	Dy .91 (1)
41.32	3	.34	1		97.52	3			
41.53	1				98.24	1	.20	2	Dy .20 (1)
42.34	3	.34	1		98.53	3			
43.07	1				99.03	2	.05	1	
43.81	2				99.50	4	.55	1	
44.36	1				4000.13	4	.13	1	
45.07	2 br				01.40	1	.45	1	Gd .40 (3)
47.02	6	.05	3	Dy .09 (5)	02.30	5 br	.31	1	Dy .35 (1)
48.45	4	.46	1		02.70	7	.72	2	
49.67	1				03.91	2	.92	1	
50.05	1				04.03	1	.00	1	
50.27	2				04.64	2	.59	1	
50.55	3			Y .52 (10), Dy	05.62	8	.64	3	
50.91	1			[.52 (5)	06.07	3			Dy .01 (1)
52.02	1				07.32	1	.28	1	Dy .30 (1)
54.18	4	.17	1		07.86	1	.89	1	Dy .91 (3)
55.89	1 br	.83	1		09.34	2	.30	1	Gd .35 (2)
56.29	3				09.65	3			
57.49	2				10.18	2	.21	2	Dy .23 (3)
58.11	4	.11	2	Dy .19 (4)	12.94	5	.92	2	Dy .97 (1)
58.49	6	.52	1		13.36	3	.40	1	
58.76	1				15.66	1 br			
60.28	1 br			Gd .27 (1)	16.09	1 dp			
60.84	2				16.44	1 br			
62.12	1				17.01	1	.00	1	Dy .06 (1)
62.76	1	.75	2	Dy .74 (2)	17.99	1 br			Dy .92 (2)
63.06	1				18.51	1 dp			
65.25	2	.25	1	Dy .26 (1)	19.28	5	.25	1	
66.09	4				20.60	5	.62	3	
67.36	3				21.25	2			

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen	Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J		λ	J	λ	J	
4023.02	3	.03	1		4084.99	2			
23.87	2	.85	2	Dy .89 (3)	86.77	3	.75	1	
24.21	3				87.85	2			Gd .85 (3), Dy
24.88	3				89.48	3	.50	1	[.94 (2)
25.84	4			Dy .78 (2)	89.66	2	.64	1	
27.54	1 br				91.49	1			
28.13	1				92.34	3	.34	1	
28.42	5	.45	3	Dy .51 (5)	94.20	1			
30.11	1				94.58	6			
31.77	6	.78	2		96.09	1			Dy .25 (2)
32.45	5	.48	2		97.56	2 dp			
33.18	7	.20	3		99.32	1			
36.35	1				99.62	2			
36.57	1			Dy .51 (4)	4101.08	5 br			
38.98	2			Dy .01 (2)	01.82	4			
39.35	2				02.67	3			
39.64	2	.63	1	Gd .63 (1)	03.60	4			Dy .48 (9)
40.26	1				04.09	6			Dy .00 (4)
40.56	3				05.54	3	.50	1	
42.00	1			Dy .12 (5)	06.17	1	.12	1	?
42.47	2				07.90	1 br			
43.81	2 br			Gd .85 (1)	09.70	1			
47.32	3				12.66	3	.68	1	
48.97	1	.96	1		13.05	3			Dy .18 (1)
51.65	1				14.27	3	.21	2	Dy .23 (2)
51.95	4	.95	2	Dy .95 (2)	15.49	2 br	.46	1	Gd .54 (1)
52.56	1				16.68	1			
52.99	6	.96	1		17.40	1			
54.22	3				20.09	3	.12	1	
57.18	1				20.69	2			
58.59	2				21.19	1			
60.54	4	.53	1		22.38	1			
61.01	5	.00	1		22.66	2			
61.74	5	.70	2	Dy .69 (1)	23.93	1			Dy .88 (1)
62.36	1				26.90	1			
62.94	1				27.44	3			
64.02	4	.97	1		30.32	1			
66.33	5	.33	1		31.28	1			Dy .18 (3)
70.25	3	.25	1	Dy .24 (1)	31.63	3	.65	1	Gd .65 (3)
70.69	2				33.01	2	.03	2	Dy .02 (2)
71.36	2				35.55	3	.53	1	Gd .60 (1)
72.44	2			Dy .46 (1)	38.79	1			Dy .70 (1)
72.84	4			Dy .76 (1)	39.22	2			
73.88	3	.86	1	Gd .99 (10)	39.94	3			
74.12	1	.13	2	Dy .14 (2)	40.93	1	.95	1	
74.22	1 dp				41.71	4	.67	4	Dy .67 (6)
75.32	3	.32	1		42.61	1			
75.99	1				43.76	3			
78.59	2			Gd .60 (6)	44.55	8	.58	3	
80.94	1				47.13	1			
81.38	4	.38	2		48.34	1			
82.37	2				49.30	3	.30	1	
82.95	2				50.71	2			
83.35	2			Dy .26 (1)	51.28	1	.26	3	
83.81	2			Gd .87 (2), Dy	53.65	1			Gd .69 (2)
84.40	2	.40	1	Dy.43(1)[.75(1)	56.44	3			

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J	
4158.46	1			
58.70	2			
61.64	1 br			
66.69	1			
69.27	3			
69.50	1	.45	1	Dy .40 (2)
70.07	1			
70.65	2	.71	1	
71.21	3			
71.94	5			Y .91 (2), Gd
72.77	3			[.86 (2)
73.00	1			
73.64	4			
76.04	1			
79.14	2			
79.97	1			
80.54	4			
81.03	3	.07	1	Gd .05 (2)
81.50	3			
84.49	2			Gd .48 (10)
85.10	2			
86.38	2			
87.33	3			
88.27	2			Gd .20 (2)
88.68	3			
90.28	1			[.81 (3)
91.80	3	.83	5	Gd .75 (2), Dy
93.29	1			Gd .29 (1)
93.55	1			
93.94	1			
94.14	1			
96.91	3			
97.27	1			Gd .21 (3)
98.61	2			
99.87	1			
4200.83	2			
01.18	6	.15	1	
03.91	4	.88	1	
06.65	1			Dy .70 (6)
07.06	1			
07.67	2			
08.83	3			
13.62	4			Dy .76 (2)
14.56	4	.55	1	
15.25	4	.32	5	? Gd .13 (6),
16.11	1	.06	1	[Dy .30 (5)
16.83	1			
17.66	3			
18.06	1			
19.01	1			
19.32	3			
20.24	3			
22.85	1			
23.46	3			
24.43	3			Y .43 (1)
26.63	9 br	.58	1	
4230.74	2			
31.54	2			
32.05	3			Dy .18 (5)
32.36	3			
32.98	4			
34.37	1			Dy .33 (1)
34.80	1			
35.52	2	.54	1	
39.44	3			
40.11	1			Dy .01 (5)
40.33	1 br			
42.43	1			
42.73	3			
44.73	1			
45.36	1			
45.95	1			Dy .07 (4)
46.77	2			Gd .70 (3)
48.73	1			Dy .65 (2)
50.44	2	.50	1	Dy .55 (1)
51.50	2			
51.88	6	.85	1	Gd .90 (10),
54.17	1			[Dy .94 (1)
55.39	7	.36	1	
56.30	1			
58.37	8	.32	2	
60.94	1			
63.85	1			Dy .75 (1)
64.82	1			
65.15	1			
66.53	5	.49	1	
69.49	1			
69.87	6	.87	1	
71.73	1			
72.44	2			
73.38	2			Dy .33 (2)
75.39	4	.36	1	
76.91	8 br	.86	3	Dy .88 (4)
77.93	3			
78.71	10	.67	4	
80.67	1			? Gd .69 (8)
81.48	1			
85.30	5	.30	1	
85.92	2	.98	1	Gd .96 (2)
86.29	1			Gd .26 (2)
87.06	3	.05	1	
89.89	4	.87	1	
94.53	1			
95.50	1			
96.49	3			Gd .46 (3)
98.55	4			Gd .60 (1)
4300.08	4	.05	1	
01.11	1			?
03.12	4			Dy .17 (3)
04.17	2			
07.38	3	.35	1	
08.85	7	.80	10	Dy .82 (7)

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J	
4310.61	4	.56	1	
11.17	1	.16	1	Gd .14 (2), Dy
11.74	2	.72	1	[.18 (1)
12.26	3			Dy .15 (1)
13.40	2	.40	1	
15.87	2			
19.05	9	.01	3	
20.45	1			
22.39	5	.40	2	Gd .35 (2), Dy
23.04	3			[.37 (1)
23.83	3			Dy .95 (2)
26.00	9	.04	2	
26.64	6	.62	3	Dy .58 (2)
29.10	5	.08	2	Gd .06 (1), Dy
30.53	1			[.08 (4)
32.30	5	.30	1	
34.84	2			
36.66	7 dp	.64	2	
37.79	5	.82	1	
38.62	6	.60	3	
40.79	6	.79	2	
42.70	9 br	.73	1	
48.49	2	.51	1	Dy .52 (1)
49.78	2			
50.92	2	.93	2	
51.80	1 dp			
53.39	9	.35	1	
56.28	4	.25	1	
57.01	7	.99	2	
60.31	5	.35	1	Dy .36 (2)
66.18	1			Y .20 (1)
67.47	5			
72.22	2	.23	1	
76.59	3			
81.47	2			
82.60	5	.61	1	
84.24	1			
85.85	4			
86.24	5	.21	1	
88.42	4	.43	1	
89.20	1			
91.10	5			Gd .12 (3)
94.20	2			Y .23 (1)
96.75	5			
4400.97	1			Gd .93 (1)
01.72	3			
03.36	5			Gd .30 (4)
05.58	5			
09.68	4 br			Dy .55 (8)
16.43	5			
20.38	2			
23.28	5	.27	1	
24.64	1			
27.85	2			
28.50	1			
30.27	1 br			
4430.88	1			Gd .82 (5)
32.88	3			
34.63	5			
35.17	2			? Ca
35.73	3			
36.27	5	.24	1	
39.12	4			
39.53	2			
41.42	1			Dy .35 (1)
41.67	1			
48.20	3			
51.79	2			
52.96	2 br			
53.31	1			
55.07	1			? Ca
58.65	1			
59.57	3			
61.43	1			
62.38	1 br			
65.88	1			
67.87	2			
69.29	1			
69.56	1			
69.90	1 br			
71.34	1	.31	1	
71.89	2			
73.00	1			
73.46	1			Gd .45 (1)
73.87	1			
85.85	1			
88.33	2			
89.93	2			
90.84	1			
91.19	1			
93.25	7	.26	1	
4501.47	1			Dy .44 (1)
03.75	1			Dy .79 (1)
04.72	1			
09.20	5			
11.68	5			
13.12	3			
14.47	3			
16.07	1			
19.92	1 dp			
24.52	1			
25.14	1			
26.08	1			
29.03	1			
29.91	2			
30.75	1			
31.98	1			
34.33	2			
37.10	4			Gd .11 (1)
37.38	3			
40.74	1			
46.63	1			

Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen	Eberhard		Exner u. Haschek		Bemerkungen
λ	J	λ	J		λ	J	λ	J	
4547.64	1				4562.41	4			
48.52	1				63.87	6			
49.26	3				65.04	1			
49.90	3				73.34	2			
50.61	3				78.88	6	.88	1	
51.10	1	.06	1	Gd .15 (1)	80.55	2			
56.65	3	.63	1	Dy .66 (2)	85.01	2			
57.07	1				91.73	2			
57.45	1								

Das Studium des Verhaltens der einzelnen Linien ergab mir noch folgende allgemeinen Resultate:

1. Anzeichen für eine Zerlegbarkeit des Gadoliniums sind nicht vorhanden.

2. Zwischen dem Gadolinium und Terbium scheint nach den Urbainschen Präparaten kein weiteres Element vorhanden zu sein.

3. Das von Urbain hergestellte Terbium scheint ein einheitlicher, durch ein charakteristisches Spektrum wohldefinierter Körper, ein Element zu sein, da keine Anzeichen einer Zerlegbarkeit gefunden werden konnten.

4. Die von Dr. Urbain hergestellten Präparate (besonders $Z\delta_3$ und $Z\delta_1$) sind soweit rein, daß eine mit ihnen durchgeführte Atomgewichtsbestimmung einen recht nahe richtigen Wert für diese Konstante geben muß.

5. Diejenigen Linien, welche sowohl nach der Seite des Gadoliniums als auch nach der des Dysprosiums am weitesten zu verfolgen sind: 3523.82, 3676.52, 3703.01, 3704.05, 4005.62, 4278.71 können dazu dienen, Terbium in Mineralien und Rohmaterialien nachzuweisen. In der Tat konnte ich mit Hilfe derselben in Samarskitoxyden, in cer- und thorfreien Monazitoxyden, in Gadolinityttererden Terbium auffinden.

6. Terbiumlinien sind im Sonnenspektrum nicht oder wenigstens nicht mit merklicher Intensität vorhanden.

Durch die Lösung der Terbiumfrage ist ein bedeutungsvoller Schritt in der Erforschung der Yttererden gemacht worden, und nun erst wird es möglich sein, die Bearbeitung der weiteren Erden dieser Gruppe, Dysprosium und Neoholmium, erfolgreich in Angriff zu nehmen. Ich hoffe, in nicht ferner Zeit, wiederum nach Präparaten von Dr. Urbain, auch für das erstere dieser Elemente vollständige Wellenlängentabellen geben zu können.

Literatur.

1) Poggendorff, Annalen der Physik **60.** p. 311. 1843.

2) Comptes Rendus der Pariser Akademie **131.** p. 387. 1900.

3) Von Arbeiten über Terbium aus der allerletzten Zeit sind folgende zu nennen:

Marc, Zur Kenntnis des Terbiums. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **1902.** p. 2382.)

Potratz, On Terbium and some of its Compounds. (Chemical News 1905, Vol. **92.** p. 3.)

Delafontaine, On the Spectra of Terbium and other Metals of the rare Earths. (Chemical News 1905, Vol. **92.** p. 5.)

Feit, Über das Terbium. (Ztschr. f. anorg. Chem. **43.** p. 267. 1905.)

Marc hat offenbar ein nur sehr wenig Tb, aber alle übrigen Erden (von Sa bis Er inklusive) enthaltendes Präparat in den Händen gehabt. Miß Potratz und Delafontaine stellten wohl schon ein an Tb reicheres Präparat her, da sie aber die Farbe des Oxydes als „brownish-orange" und „like some varieties of ochre" angeben, ein Atomgewicht von 154 finden und die Absorptionslinie λ 488 nicht sahen, liegt auch hier nur ein Erdgemisch mit vielleicht einigen Prozenten Tb vor.

Herr Feit überließ mir freundlichst eines seiner Präparate, dessen Herstellung in der obigen sehr beachtenswerten Arbeit enthalten ist, zur spektroskopischen Untersuchung. Neben viel Gd und Dy und geringen Mengen von Y und Ho war Tb durch alle stärkeren Linien seines Spektrums vertreten, so daß in Übereinstimmung mit Feit wohl ein Gehalt von etwa 10% Tb nicht unwahrscheinlich ist.

Die Wellenlängenmessungen einiger Funkenlinien durch Delafontaine leiden an einer derartigen Ungenauigkeit (die Fehler betragen offenbar mehrere A.E.), daß eine Identifizierung mit den Linien meiner Tabellen kaum möglich war. Es konnte daher nicht konstatiert werden, ob die von Delafontaine gegebenen Linien überhaupt dem Tb angehören.

4) Comptes Rendus **139.** p. 736, 1904, und **141.** p. 521, 1905.

5) Kayser, Die Bogenspektren von Yttrium und Ytterbium. Anhang zu den Abhandlungen der Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **1903.**

6) Exner und Haschek, Bogenspektren der Elemente **1.** p. 19. Es ist übrigens diesen Herren daraus kein Vorwurf zu machen, da ihnen eben zu wenig differenzierte Fraktionen und zu unreine Präparate zur Verfügung standen. Ihr „Holmium" bestand z. B. aus Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Neoholmium, Yttrium und Erbium.

7) Dr. Urbain hat mir vor Abschluß dieser Untersuchung noch eine Reihe reinster Dysprosiumpräparate, bezeichnet mit Dy 31, 35, 38, 41, zugeschickt, von denen das von mir bereits zum Teil untersuchte Dy 41 nur wenige der allerstärksten Terbiumlinien ganz schwach enthält.

8) Eine Beschreibung dieses Apparates ist zu finden in der Zeitschrift für Instrumentenkunde **25.** p. 371, 1905.

9) Die starke Gadoliniumlinie 4063,62 (20) aus den Tabellen von Exner und Haschek habe ich nicht finden können. In meinen Aufnahmen finden sich hier die zwei Linien 4063,54 (4) und 4063,76 (2).

10) Ich habe zur Vergleichung die Wellenlängen und Intensitäten aus dem Spektrum des „Holmium" von Exner und Haschek daneben gestellt, welche dem Dysprosium anzugehören scheinen.

11) Auer von Welsbach hat neuerdings Erbium und Ytterbium in je zwei Komponenten zerlegt, doch ist Genaueres darüber noch nicht bekannt geworden.



Theoretisches über gewöhnliche und photochemische Gleichgewichte und Reaktionen.

Von M. Trautz.

Der Einfluß der Temperatur auf chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten ist bisher stets so betrachtet worden, daß man die Temperatur en bloc einführte und auf ihre Definition in strahlungstheoretischer Hinsicht nicht einging.

So schien ein Unterschied zu erwachsen zwischen Gleichgewichten, die von der Temperatur abhängen und solchen, die daneben noch vom Licht abhängen. Ferner zwischen gewöhnlichen und photochemischen Reaktionen.

I. Chemische Strahlungsgleichgewichte.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen gewöhnlichen und photochemischen Gleichgewichten besteht nicht. Beide sind Gleichgewichte chemischer Systeme einerseits mit Strahlung von bestimmter Zusammensetzung anderseits.[1])

Alle chemischen Gleichgewichte sind daher chemische Strahlungsgleichgewichte. Dabei muß die strahlende Energie, die das in sich im Gleichgewicht befindliche System aussendet, im selben Maß wieder vom System aufgenommen werden; d. h. für jedes Raumelement im Maß seiner Emission. Und zwar muß im Gleichgewicht diese Gleichheit von Emission und Absorption für jede Wellenlänge einzeln gelten.

Bei jedem chemischen Strahlungsgleichgewicht muß jede Phase des Systems homogen sein. Diffusions- oder Strahlungsgefälle darf in keiner Phase bestehen. Jedes Raumelement einer und derselben Phase muß also von ein und derselben Strahlung erfüllt sein.

Zur kürzeren Behandlung des immerhin vorhandenen Unterschiedes zwischen Temperatur- und Lichtgleichgewichten führt man zweckmäßig die beiden Begriffe Photo- und Thermo-Gleichgewicht ein.

Ein Thermo-Gleichgewicht ist das Gleichgewicht eines chemischen Systems bei bestimmter Temperatur. Also ist es das Gleichgewicht eines chemischen Systems einerseits mit schwarzer Strahlung für die betreffende Temperatur in spiegelnder Hülle im Vakuum anderseits.

Beweis für die Angemessenheit dieser Umdeutung: Ein im Thermo-Gleichgewicht befindliches System befinde sich im spiegelnden Raum im Vakuum. Ein gleichtemperiertes, vollkommen schwarzes System im angrenzenden, spiegelnden Raum, der ebenfalls ein Vakuum sei. Dann darf beim Wegziehen der Scheidewand, das mit beliebig kleinem Arbeitsaufwand geschehen kann, kein Strahlungsverlust von einem zum andern System eintreten. Sonst wäre ein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik vorhanden.

Jeder Temperatur ist das Spektrum des schwarzen Körpers (von der betreffenden Temperatur) eindeutig zugeordnet.

Schwarze Strahlung erhält sich also in *beliebigen* thermaktinen stoffleeren Hüllen, wenn diese auf *konstanter Temperatur* gehalten werden. Dies kann im Gleichgewichtsfall einfach durch Umschließen mit einer nach *außen* vollkommen spiegelnden, d. h. adiathermanen Hülle erreicht werden. Dann liegt also ein Gleichgewicht und nicht bloß ein stationärer Zustand vor. In praxi wird man im Thermostaten arbeiten und kann so mit *beliebiger Annäherung* die wahren Thermo-Gleichgewichte realisieren.

Dem Gesagten entsprechend kann man, anstatt von einer Verschiebung eines Gleichgewichts durch Temperaturänderung zu sprechen, ebenso einwandfrei von einer Verschiebung durch Änderung der Gleichgewichtsstrahlung reden. Daß diese hier nur als schwarze Strahlung im Vakuum definiert wird, also in einer nicht realisierbaren Form, ändert an der Beweiskraft obigen Beweises nichts, wie leicht einzusehen.

Nach Nernst[2]) erscheint es nicht ausgeschlossen, daß jede Reaktion „licht"empfindlich sei, d. h. empfindlich für die sichtbaren Strahlen des Spektrums. Wenn dies der Fall ist, dann sind alle diejenigen Systeme, deren Gleichgewichte nicht *in bloß thermaktinen Hüllen*[3]) festgestellt wurden, nur teilweise im Gleichgewicht, zum andern Teil aber in stationärem Zustand gewesen; oder aber es können in ihnen im Licht auch irreversible Vorgänge abgelaufen sein, die im Dunkeln vielleicht ausgeblieben wären.

Letzterer Fall ist ohne weiteres klar.

Die Gegenwart stationärer Zustände neben wirklichen (Partial-) Gleichgewichten soll aber hier noch erörtert werden.

Wenn neben Stoffen, die nur gegen Teile des **schwarzen** Spektrums bei der betreffenden Temperatur empfindlich sind, auch andere, mit den ersterwähnten nicht reagierende auftreten, die für

andere Spektralteile empfindlich sind, so kommen erstere miteinander ins Gleichgewicht. Die letzteren „licht"empfindlichen aber werden an der bestrahlten Seite des Systems sich verändern. So entsteht ein Diffusionsgefälle von der bestrahlten Seite des Systems nach dem Innern. Die vom Licht veränderten Stoffe diffundieren nach Stellen, wo das Licht nicht hingelangt. Dort regenerieren sie sich entweder oder nicht. Im ersteren Fall wird ihre jeweilige Konzentration vom Verhältnis der Veränderungsgeschwindigkeit im Licht, der Rückbildungsgeschwindigkeit im Dunkelraum, der Größe der bestrahlten Oberfläche, des Volums, der durchstrahlten Schichtdicke zueinander abhängen. Diese stationären Zustände haben Luther und Weigert[4]) am Anthrazen, Luther[5]) am Chlorsilber untersucht. Er hat auch vor allen darauf hingewiesen, daß diese Zustände von wahren Gleichgewichten scharf zu unterscheiden seien.

Man wird demnach die meisten, bisher als nicht lichtempfindlich betrachteten Gleichgewichte nicht ohne weiteres als Thermo-Gleichgewichte betrachten dürfen. Sie werden aber immerhin diesen Typus mit großer Annäherung darstellen. Schwankungen von Gleichgewichtskonstanten sind vielleicht ab und zu auf Lichteinflüsse zurückzuführen.

Es kann der Vorstellung Schwierigkeiten bieten, daß Körper von beliebigem Absorptionsvermögen und bestimmter Temperatur im spiegelnden Raum im Strahlungsgleichgewicht stehen sollen mit schwarzer Strahlung. Emittiert doch ein Körper im Gleichgewicht nach dem Kirchhoffschen Satz nur von Strahlen derjenigen Wellenlängen stark, von denen er stark absorbiert. Nun soll er gar alle emittieren. Obwohl der thermodynamische Beweis für die Richtigkeit der Auffassung, die oben gegeben wurde, zureicht, so soll doch eine Veranschaulichung in folgender Weise unternommen werden.

Wenn wir einen großen thermaktinen Körper von bestimmter Temperatur in einen vollkommen spiegelnden Raum bringen, der weder wägbaren Stoff noch strahlende Energie enthält[6]) und der nur sehr wenig größer ist als der thermaktine Körper, so wird letzterer Strahlung abgeben in den Raum, er wird aber seine Temperatur nur unmerklich ändern. Die Strahlung, die er zunächst aussendet, läßt sich nicht nach dem Kirchhoffschen Gesetz angeben, da ja zunächst kein Gleichgewicht herrscht und der zweite Hauptsatz, mithin auch Kirchhoffs Gesetz, nur für Gleichgewichte gilt.

Wir können diese Ausstrahlung dem Entweichen eines Gases

aus seiner Lösung vergleichen,[7]) vielleicht besser noch dem eines Gasgemisches in den über der Lösung befindlichen leeren Raum. Z. B. lösen sich Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff etwa zu gleichen Teilen in Wasser. Brächten wir solche Lösung in ein Vakuum, so würde sie zunächst fast nur Wasserstoff „emittieren", allmählich aber alle drei Gase in gleichem Betrag etwa; dies natürlich nur beim Gleichgewicht, wo dann auch die Absorption im selben Betrag stattfindet.

Ganz analog kann man sich die „Entwicklung" eines schwarzen Spektrums im leeren spiegelnden Raum um ein beliebiges System vorstellen. Auch hier wird die anfängliche Emission von der Gleichgewichtsemission verschieden sein.

Den umgekehrten Vorgang, daß sich ein sehr kleines System, in welchem keine Strahlung herrscht,[8]) mit einem sehr großen, stoffleeren, mit schwarzer Strahlung angefüllten Raum ins Gleichgewicht setzt, möchte ich die „Einwirkung" eines schwarzen Spektrums nennen. Entwicklung und Einwirkung sind also erzeugt durch Emissionen und Absorptionen, aber nicht diesen gleichzusetzen.

Ein Photo-Gleichgewicht ist das Gleichgewicht eines chemischen Systems einerseits mit nicht schwarzer Strahlung im Vakuum anderseits.

Jede nicht schwarze Strahlung kann ohne Energiezu- oder abfuhr nur in innen vollkommen spiegelnder Hülle bei Abwesenheit aller thermaktinen Körper sich konstant erhalten. Die Hüllen sind nicht realisierbar, vielleicht auch nicht die Abwesenheit jedes thermaktinen Körpers. Also sind Photo-Gleichgewichte *nicht realisierbar.*[9])

Dies ist der einzige wesentliche Unterschied zwischen Photo- und Thermo-Gleichgewichten.

Jede Photo-Gleichgewichtsstrahlung läßt sich formal allgemein zusammensetzen aus einem schwarzen Spektrum und einem andern, nicht schwarzen, welch letzteres der Lumineszenz entspräche.

Die Temperatur wäre hier nicht mehr definiert.

Hierauf soll zunächst eingegangen werden. Die Temperatur im Thermo-Gleichgewicht ist durchs schwarze Spektrum eindeutig gegeben.

Wenn wir in ein Koordinatensystem als Abszissen Wellenlängen, als Ordinaten die Intensität der Strahlung, gemessen in Energieeinheiten pro Volumeinheit eintragen, so verhalten sich die Temperaturen, die den eingezeichneten schwarzen Spektren entsprechen,

wie die vierten Wurzeln der Flächen (von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$), welche von Intensitätskurve und Abszissenachse begrenzt werden. Dies nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz.

Dem analog können wir bei Photo-Gleichgewichtsstrahlung dieselbe Zeichenmethode benützen und auch hier den Begriff der Temperatur definieren als proportional der vierten Wurzel aus der von der Spektralintensitätskurve und der Abszissenachse begrenzten Fläche. Diese neudefinierte Temperatur sei als die *thermodynamische Temperatur* der Photo-Gleichgewichtsstrahlung bezeichnet.

Definition und Bezeichnung läßt sich in folgender Weise rechtfertigen.

Die Photo-Gleichgewichtsstrahlung läßt sich durch Einbringen eines thermaktinen Körpers in den vom System abgeschlossenen Vakuumraum quantitativ in schwarze Strahlung transformieren. Daher hat der Begriff „Gesamtenergiekonzentration der Gleichgewichtsstrahlung" einen bequem definierten Sinn. Man hat dann also eine schwarze Strahlung von „bestimmter Temperatur", wenn der thermaktine Körper verschwindend klein ist gegen den mit Photo-Gleichgewichtsstrahlung gefüllten Raum. Diese resultierende Temperatur ist die thermodynamische Temperatur der Photo-Gleichgewichtsstrahlung.

Da jede Photo-Gleichgewichtsstrahlung in Berührung mit einem thermaktinen Körper in Thermo-Gleichgewichts- (d. h. schwarze) Strahlung übergeht, so kann man mit Hilfe von Hüllen, die semipermeabel sind für Strahlung verschiedener Wellenlänge, d. h. spiegelnd für die einen, völlig durchsichtig für die andern Wellen, bei Umwandlung beliebiger Strahlung in schwarze von gleicher thermodynamischer Temperatur endliche Quanta äußerer Arbeit gewinnen.

Auch bei „Vermischung" von beliebiger Strahlung mit schwarzer von gleicher thermodynamischer Temperatur bei konstantem Volum kann ein endliches Quantum äußerer Arbeit gewonnen werden.

Vergleichbar wäre dem die bei konstantem Volum isotherm erfolgende Diffusion von Gasen ineinander.

Will man den Begriff der Lumineszenz für Photo-Gleichgewichte beibehalten, so empfiehlt sich folgende Formulierung.

Wir bezeichnen diejenige maximale Temperatur, deren schwarzes Spektrum sich eben noch in das Photo-Gleichgewichtsspektrum einzeichnen läßt, als die *reine* Temperatur der Photo-Gleichgewichtsstrahlung, die zugehörige Strahlung als die *reine Temperatur-*

strahlung des Photo-Gleichgewichts. Den Rest der Strahlung nennen wir die *Lumineszenz.*

Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chemische Strahlungsgleichgewichte.

Im Falle völligen Strahlungsgleichgewichts muß Emission = Absorption sein. Also ist

$$E = A \cdot E_{\text{außen}}.$$

E sei die Emission des Systems. A sein Absorptionsvermögen (d. i. eine reine Zahl). $E_{\text{außen}}$ die äußere Einstrahlung. Diese ist in jedem Falle als Summe definiert durch die thermodynamische Temperatur. Man kann daher den zweiten Hauptsatz hier auch so schreiben:

$$\frac{E}{A} = E_{Th},$$

wo E_{Th} diejenige Gleichgewichtsstrahlung, die der thermodynamischen Temperatur entspricht. Für thermaktine Systeme wird:

$$\frac{E}{A} = E_s = \text{schwarze Emission.}$$

Ebenso für Thermo-Gleichgewichte. Hier aber, wie überhaupt bei allen chemischen Strahlungsgleichgewichten, kann man E zerlegen in folgender Weise:

$$E = E_T + E_L.$$

E_T ist die reine Temperaturemission des Systems, E_L die Lumineszenzemission. E_{Th} sei die schwarze thermodynamische Temperaturemission. Diese läßt sich formal zerlegen in

E_r, die schwarze reine Temperaturemission, die der reinen Temperaturemission des Systems entspricht und in

E_{Th-r}, die Differenz zwischen der thermodynamischen und reinen schwarzen Strahlung.

Dann ist:

$$\frac{E_T + E_L}{A} = E_r + E_{Th-r} = E_{Th}.$$

Man kann nun stets die Absorption auffassen als bestehend aus thermischer und chemischer $A = A_t + A_c$. Dann ist:

$$\frac{E_T + E_L}{A_t + A_c} = E_{Th},$$

oder:

$$E_T + E_L = E_{Th} \cdot A_t \cdot k,$$

wo:

$$k = 1 + \frac{A_c}{A_t}.$$

Da weder A_c noch A_t negativ werden, so ist $k \geqq 1$ und die Strahlung eines Photo-Gleichgewichts wird:

$$S = E_{Th} . A_t . k.$$ [10])

Die Strahlung eines Thermo-Gleichgewichts würde nach der in dieser Abhandlung festgehaltenen Auffassung, daß teilweise chemische Absorption auch in jedem Thermo-Gleichgewicht statthat,[11]) dieselbe Form haben. Hier wäre bloß $E_L = 0$, also:

$$E_{Th} = E_s,$$

also:

$$\frac{E_T}{A_t + A_c} = E_s,$$

daher:

$$S = E_s . A_t . k,$$

wo k wiederum $= 1 + \frac{A_c}{A_t}$. *Man sieht, daß sogenannter reiner Temperaturstrahlung bei chemischen Gleichgewichten ebensogut auch direkter chemischer Ursprung zugeschrieben werden kann. E_s wäre also selbst z. T. „Lumineszenz". Bei Gleichgewichten, die von der Temperatur abhängen, erscheint diese Auffassung durchaus angemessen.*

Diese erweiterte Form von Kirchhoffs Gesetz kann wegen des Werts k, der noch in keinem Fall bekannt ist und für jedes System besondere Werte annimmt, noch an keinem Fall geprüft werden.

Fluoreszenz und Phosphoreszenz kann mindestens innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Stokesschen Regel bei Photo-Gleichgewichten nicht existieren. Bringen wir nämlich erregende Strahlen zum System in die spiegelnde Hülle, so werden sie durch das System transformiert in Strahlen von größeren Wellenlängen. Diese werden vom System thermisch absorbiert und die Erscheinung klingt ab wegen Mangel an erregender Strahlung.

In die drei großen Gesetze der chemischen Dynamik, Phasen-, Massenwirkungs- und Temperaturgesetz ist statt der Temperatur, die bei Thermo-Gleichgewichten eintritt, bei Photo-Gleichgewichten die **Gleichgewichtsstrahlung nach Intensität und Spektralverteilung** einzuführen, *nicht* aber die thermodynamische Temperatur.

Auf die Umgebung solcher Gleichgewichte kann man das Prinzip vom kleinsten Zwang anwenden, wie das schon öfters geschehen ist und man findet, daß mit steigender Einstrahlung das

chemische Absorptionsvermögen steigen muß.[12]) Doch ist dies Prinzip nur von sehr beschränkter qualitativer Anwendbarkeit auch an dieser Stelle.

II. Chemische Strahlungsreaktionen.

Wenn man die Gleichgewichtsstrahlung über einem chemischen Strahlungsgleichgewicht verändert, so findet im allgemeinen eine chemische Strahlungsreaktion statt.

Also ebensogut, wie jedes chemische Gleichgewicht als ein chemisches Strahlungsgleichgewicht betrachtet werden kann, wird auch jede chemische Reaktion als chemische Strahlungsreaktion aufgefaßt werden können.[13])

Eine Thermo-Reaktion ist eine Reaktion, bei der über dem System im Vakuum stets eine Strahlungszusammensetzung herrscht, die der einer schwarzen Strahlung entspricht, d. h. die Strahlung an und für sich könnte stets im Gleichgewicht sein mit einem geeignet temperierten schwarzen Körper.

Dafür, daß die anfangs einwirkende Strahlung eine schwarze ist, können wir willkürlich sorgen. Sie wird es aber nur in den folgenden zwei Fällen dauernd bleiben:

1) Wenn das System bei noch so rascher Reaktion stets schwarze Strahlung „entwickelt“.[14]) Dies ist auf Grund von experimentellen Erfahrungen wohl kaum je der Fall. Denn je rascher eine Reaktion abläuft, desto häufiger wird Lumineszenz dabei beobachtet,[15]) d. h. eine Strahlung, die der annähernd schwarzen eingestrahlten, bzw. darüber befindlichen nicht entspricht.

Gleichzeitig müßte das System aber auch nur schwarze Strahlung „aufnehmen“. Es wirken aber notorisch nur ganz bestimmte Wellengruppen auf den chemischen Vorgang ein, so daß also auch durch selektive chemische Absorption die Strahlung ihre „Schwärze“ verliert. Dies natürlich nur bei rascher Reaktion. Hierüber siehe Bedingung 2.

Auch beispielsweise die Beobachtung reagierender Gase lehrt, daß eine Reaktion zwischen bestimmten Molekülgattungen primär nur zu Wellen von ganz bestimmter, im allgemeinen kein schwarzes Spektrum konstituierender Länge führt.

2) Es *muß* die Vakuumstrahlung über einem in Reaktion befindlichen System dauernd eine schwarze sein, wenn die Reaktion in beliebigem, innen nicht spiegelndem, adiathermanem Raum von

definierter Anfangstemperatur (vulgär ausgedrückt: im Dunkeln) unbegrenzt langsam verläuft. Alsdann herrscht in jedem Augenblick schwarze Strahlung und Gleichgewicht zwischen Hülle und System. Denn eine beliebige thermaktine Hülle *kann* nur mit schwarzer Vakuumstrahlung im Gleichgewicht sein und muß dieses wegen der Langsamkeit der Reaktionen in jedem Augenblick erreichen. Es wird also nie eine merkliche Strahlungsdifferenz (analog einer Temperaturdifferenz) zwischen Hülle und System auftreten. Wir haben dann einen umkehrbaren Vorgang hinsichtlich der Strahlung.

Es ergibt sich: Thermo-Reaktionen sind wahrscheinlich streng nur alle unendlich langsam verlaufenden chemischen Vorgänge. Man wird sie asymptotisch daher in vielen Fällen realisieren können.

Wirkung und Entwicklung des schwarzen Spektrums ist aber mindestens z. T. bei diesen Thermo-Reaktionen *sicher* eine *chemische*, wenigstens primär.

Eine gewöhnliche (d. h. weder photochemische, noch lumineszente) Reaktion wird im allgemeinen nicht streng als eine Thermo-Reaktion angesehen werden können; denn meistens hat das Tageslicht Zutritt. Seinen Einfluß wird man im allgemeinen kaum bemerken, da es seine Intensität im Lauf der Versuche öfters wenig ändert, vielleicht oft überhaupt nicht merklich wirken kann.

Die geforderte Langsamkeit werden die Reaktionen meist haben, soweit sie meßbar sind, da sie isotherm untersucht zu werden pflegen und größere Strahlungsdifferenzen sich sekundär als Temperaturdifferenzen am Thermometer zeigen werden.

Eine Photoreaktion ist eine Reaktion, bei der die Zusammensetzung der über dem System befindlichen Strahlung im Vakuum nie die einer schwarzen ist. Sei es nun, daß die entwickelte oder die einwirkende oder beide Strahlungen nie schwarz seien. Die Strahlung über dem System könnte also an und für sich nie im Gleichgewicht sein mit einem irgendwie temperierten schwarzen Körper.

Die Temperatur im gewöhnlichen Sinn ist also hier, bei lumineszenten und lichtempfindlichen Systemen nicht mehr definiert.

Man wird hier zweckmäßig je nachdem die reine oder die thermodynamische Temperatur einführen.

Alle rasch, d. h. nicht unmeßbar langsam verlaufenden Reaktionen gehören wahrscheinlich streng zu den Photoreaktionen.

Zeigt das Spektrum der Strahlung über dem System hinsichtlich mancher Wellenlängen im Verlauf der Reaktion größere Inten-

sität, als dem thermodynamisch gleichtemperierten schwarzen Spektrum [16]) entspricht, so wird man sagen, das System lumineszierts sicher für diese Wellenlängen.

III. Photochemische stationäre Zustände.

Nur bei relativ großer Geschwindigkeit der lichtempfindlichen und geringer Geschwindigkeit der Dunkelreaktion wird eventuell an der bestrahlten Grenzfläche des Systems Gleichgewicht zwischen System und Strahlung auf Momente bestehen können. Es werden daher für stationäre Zustände im allgemeinen die Gesetze der Kinetik und nicht die der Gleichgewichte Anwendung zu finden haben. [17])

Betrachten wir jede chemische Wärmetönung als primär in Form strahlender Energie entstanden, so können wir, indem wir nur die Bilanz des Vorgangs betrachten, statt von exothermen und endothermen Vorgängen zu reden, auch von exoaktinen [18]) und endoaktinen sprechen. In manchen Fällen decken sich die Begriffe scheinbar nicht, was das folgende formale Schema besonders hervorhebt. Auch einige andere empirische Beziehungen treten durch es mehr als sonst hervor. Auf Vollständigkeit des Materials wird darin kein Gewicht gelegt.

I. Lumineszente Vorgänge. [19])

a) Lumineszente Reaktion exotherm.
Gegenreaktion endotherm.
Hierher gehört

Zerfall von H_2O_2, [20]) O_3, [21]) Cl_2O, ClO_2, [22]) anscheinend auch von C_2HCl, C_2HBr, [23]) N_3H, N_3Cl.

Oxydation von Aldehyd. [24])

Auffallend ist hier:

1) *daß Lichtempfindlichkeit und Neigung zu Lumineszenz zusammen vorkommen* bei H_2O_2, O_3, Cl_2O, ClO_2, C_2HBr, C_2HCl, Aldehydoxydation. [25])

2) Daß *Neigung zu sichtbarer Lumineszenz* und *zu maximalen Grenzdrucken der Oxydation* („Leuchtdrucken") zusammen vorkommen bei P, PH_3, Aldehyd, S und einer ganzen Anzahl selbstentzündlicher Stoffe, s. Ewan l. c.

Stationäre Zustände könnten hier, event. bei hoher Temperatur, erreicht werden, indem man Energie (Wärme, dunkle

Entladungen) zuführt und die Lumineszenz (die in den Gefäßwänden zum Teil in Wärme transformiert wird) abführt.

b) Lumineszente Reaktion endotherm.

Gegenreaktion exotherm.

Dieser Fall ist nicht bekannt, widerspräche auch der Erwartung. Es müßte denn sein, daß jeder Vorgang lumineszierte; und das ist freilich nicht unwahrscheinlich.

2) Lichtempfindliche Vorgänge.

a) Photoreaktion endotherm.

Gegenreaktion exotherm.

Hier leistet das Licht Arbeit. Der Fall ist seltener, wie ja endotherme Reaktionen überhaupt von selbst nicht häufig auftreten bei gewöhnlicher Temperatur.

Hierher gehören:

Zerfall von AgCl,[26] AgBr, PH_3, SO_2.[27]

Polymerisation von O_2, Anthrazen[28].

Stationäre Zustände können hier notorisch[26] [28] erreicht werden, indem man die nötige Strahlung zuführt und Wärme abführt.

b) Photoreaktion exotherm.

Gegenreaktion endotherm.

Das Licht beschleunigt hier einen von selbst verlaufenden Vorgang (d. h. einen, der möglicherweise unter Einfluß von meist Infrarot verläuft). Da die meisten, bei den gewöhnlichen Temperaturen stattfindenden Vorgänge exotherm sind, ist dieser Typus häufig. Es müssen aber die Vorgänge mindestens „zum Teil endotherm“ sein, da sie Strahlung chemisch absorbieren. Vielleicht sind bei allen nur endotherme Zwischenvorgänge sehr lichtempfindlich[34] und nur wegen der raschen exothermen Folgereaktionen die Lichtwirkung so groß. Oder aber, man nimmt Lumineszenz jeden Vorgangs, also auch des endothermen an.

Zu dieser Gruppe gehören:

Bildung von HCl[29], $COCl_2$[30], $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, CH_3Cl, CH_3Br,[31] SO_2Cl_2.[32]

Zerfall von HJ,[33] Cl_2O, ClO_2, N_3Cl, C_2HCl, C_2HBr, P_2H_4.

Halogenierung von Fettsäuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Zahlreiche Oxydationen, z. B. von Chinin,[35] Aldehyd[36].

Stationäre Zustände könnten durch Zufuhr der nötigen Strah-

lung und Abführung der freiwerdenden Energie event. bei hoher Temperatur in manchen Fällen erreicht werden.

Aus der hier vorgeschlagenen Auffassung von Gleichgewichten und Reaktionen ergeben sich bei Zuziehung einiger plausibler Annahmen Schlüsse auf die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit. An dieser Stelle sei vor allem darauf hingewiesen, daß die sehr kleinen Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen etwas an Merkwürdigkeit verlieren, wenn man die Tatsache hinzunimmt, daß diese Reaktionen alle blau- oder violettempfindlich waren.[37])

Hierauf wird in der nächsten Publikation eingegangen werden, die erscheinen wird, sobald das Experiment über die Brauchbarkeit der möglichen Annahmen entschieden hat.

Anmerkungen.

1) Diese Strahlung wird also auch bei gewöhnlichen, sog. nicht lichtempfindlichen Gleichgewichten, z. T. *chemisch* absorbiert.

2) Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. S. 721. 1903.

3) Brauchbare Hüllen (Gefäße etc.) dürfen chemisch nicht mit dem Inhalt reagieren, sind daher, wenn undurchsichtig, als thermaktin anzusehen.

4) Z. phys. Ch. **51.** 297—328; **53.** 387. 1905.

5) Z. phys. Ch. **30.** 628—680. 1899.

6) Ein solcher Raum hätte also keine Temperatur.

7) Ähnlicher Bilder hat sich Luther bei anderer Gelegenheit bedient. cf. Z. phys. Ch. **30.** l. c.

8) Es wäre dann -273^0 kalt.

9) Bedingungen s. Strahlungsgleichgewichte S. 160.

10) Z. phys. Ch. **53.** 5. 1905.

11) Dies liegt in der Definition des Strahlungsgleichgewichts. S. 160.

12) Ähnliches bietet bei der thermischen Einstrahlung die allgemein stattfindende Steigerung der spezifischen Wärme mit der Temperatur.

13) Der Sinn dieser Auffassung ist dann ein wesentlich anderer, als wenn man alle Systeme als „lichtempfindlich" bezeichnet.

14) Entwicklung von Strahlung. S. 163.

15) Trautz, Z. f. El. 1904. 593—596; Z. wiss. Phot. **II.** 217—223. — Trautz und Schorigin, ebenda **III.** 121—130. 1905. — Trautz, Z. phys. Ch. **53.** 1—111. 1905.

16) Hieraus fließen die experimentellen Kriterien für Chemilumineszenz. Z. phys. Ch. **53.** 6—8. 1905.

17) Entsprechendes fanden experimentell Luther und Weigert, l. c.

18) Z. phys. Ch. **53.** 5. 1905.

19) Im Sinne von S. 169.

20) S. u. a. Trautz und Schorigin, Z. wiss. Phot. **III.** 121—130. 1905.

21) Sarasin, Pogg. Ann. **140.** 425. 1870. — E. Fahrig, Ch. N. **62.** 39. 1890. — M. Otto, C. r. **123.** 1005. 1896.

22) Die Dynamik und Photodynamik der Halogenoxyde wird unter meiner Leitung von Herrn H. Henning untersucht.

23) Die Photodynamik dieser Stoffe zu untersuchen, ist Herr K. Th. Volkmann beschäftigt.

24) B. Radziszewski, Ber. **10.** 321. 1877.

25) Th. Ewan, Z. phys. Ch. **16.** 315—343. 1895.

26) R. Luther, Z. phys. Ch. **30.** l. c.

27) Die Untersuchung dieser Reaktion habe ich begonnen.

28) R. Luther und F. Weigert, l. c.

29) Bunsen, Roscoe, Ostw. Klassiker Nr. 34. 38.

30) M. Wildermann, Z. phys. Ch. **42.** 257—335. 1903.

31) Mit Vorversuchen über diese Reaktion bin ich zurzeit beschäftigt.

32) Frl. P. Blum befaßt sich unter meiner Leitung mit der Photodynamik dieser Reaktion.

33) M. Bodenstein, Z. phys. Ch. **13.** 56. 1894; **22.** 1. 1897.

34) Hinsichtlich photochemischer Chlorreaktionen ist zu bemerken, daß hier Oxyde oder Oxysäuren des Chlors eine große Rolle zu spielen scheinen. Behandlung feuchten Chlors, bzw. selbst H_2SO_4-trockenen Chlors mit dunklen Entladungen gab beim Einleiten in Wasser eine Lösung, die organische Stoffe zu weit hellerer Lumineszenz bringt, als Chlor allein in Wasser, zu einer Lumineszenz, wie sie sonst *nur* durch Chlormonoxydlösungen, bzw. chlorige Säure erzeugt wird.

35) cf. E. Goldberg, Z. phys. Ch. **41.** 1—10. 1902.

36) Th. Ewan, l. c. Die Untersuchung von Reaktionen mit „Leuchtdruck" wird unter meiner Leitung fortgesetzt.

37) cf. das S. 170, 2b Angedeutete. Die Temperaturkoeffizienten rot- und gelbgrünempfindlicher Reaktionen untersucht Herr F. Thomas unter meiner Leitung.

Freiburg i. Br., 15. Mai 1906.
Philosoph. Abteilung d. Chem. Laboratoriums.

(Eingegangen am 6. Juni 1906.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 6.

Über das Bandenspektrum des Bor.

Von Georg Kühne.

(Mit 1 Figur.)

Wie es scheint, gibt es drei Spektra des Bor, nämlich zwei Banden- und ein Funkenspektrum. Am frühesten bekannt war das gewöhnlich der Borsäure zugeschriebene Bandenspektrum, das aus einer Reihe diffuser Maxima besteht und das man leicht mittels einer Boratherflamme oder einer mit fester Borsäure beschickten Bunsenflamme erhält. Es wurde zuerst von Herschel,[1]) dann von Miller,[2]) Simler,[3]) Böttger[4]) und Mitscherlich[5]) beschrieben. Die ersten Messungen stammen von Piazzi Smyth,[6]) spätere von Lecoq de Boisbaudran,[7]) Salet,[8]) Eder und Valenta,[9]) Hagenbach und Konen.[10]) Lecoq glaubte Gesetzmäßigkeiten zu entdecken; nach ihm sind die dritten Differenzen von sieben der Maxima gleich; doch scheint das ziemlich unwahrscheinlich, da es einmal wegen der Ausdehnung der Banden nicht gut möglich ist, ihre Mitten genau zu messen, dann aber ihre Helligkeit durch das darunter liegende zweite Bandenspektrum beeinflußt wird. Ich gebe hier die Zahlen von Lecoq nebst den entsprechenden von Salet sowie von Hagenbach und Konen; in der 5. Reihe stehen die Wellenlängen, die die Bandenmitten nach Lecoqs Berechnung haben müßten.

Lecocq					Salet	Hagenbach und Konen
	D_1	D_2	D_3			
580,7	32,7			580,9	580	580
548,0	28,8	3,9		548,0	548	545
519,2	25,1	3,7	0,2	519,2	520	520
494,1	22,0	3,1	0,6	494,1	491	490
472,1	19,2	2,8	0,3	472,3	470	470
452,9	17,0	2,2	0,6	453,4	450	450
435,9				437,0		

Übrigens bezweifeln Hagenbach und Konen die Zugehörigkeit zur Borsäure. Für diese Annahme spricht das Auftreten der Maxima auch im Borbogen, dessen hohe Temperatur eine Verbindung ausschließen dürfte.

Das Funkenspektrum erhielt zuerst Mitscherlich,[11]) indem er Funken zwischen flüssigen Borsäurelektroden oder in einer Atmosphäre von Borfluor überschlagen ließ. Auf ähnliche Weise erhielten es dann Troost und Hautefeuille[12]) und Ciamician.[13]) Während aber diese Beobachter nur wenige hellste Linien angeben, gelang es Eder und Valenta,[14]) indem sie als Elektroden Borkristalle, sogenannte Bordiamanten benutzten, eine ganze Reihe neuer Linien aufzufinden. Eine Photographie geben auch Hagenbach und Konen.[15])

Neben diesen beiden Spektren gibt es noch ein drittes, das auch von mir auf Veranlassung des Herrn Prof. Kayser gemessene eigentliche Bandenspektrum des Bor. Einen Teil desselben erhielt zuerst Ciamician[13]) mit schwachen Funken im Borfluor. Die von ihm gemessenen Wellenlängen sind:

4985	4243
4962	4192
4943	4166
	4122

Vorzüglich erhielten es dann Hagenbach und Konen[15]) im Borbogen, in Spuren auch in der Flamme. Es erstreckt sich nach ihnen ungefähr von 350—660 und ist überdeckt von den diffusen Maxima des sogenannten Borsäurespektrums. Trotz der geringen Dispersion, die nur rohe Messungen erlaubte, konnten diese Beobachter schon erkennen, daß die Linien nach Kanten zusammenlaufen, die nach Violett gerichtet sind, und daß immer zwei dieser Kanten nahe zusammenliegen. Sie geben folgende Kanten an: 575, 545, 504, 461, 459, 436, 434, 405, 404.

Für die Herstellung meßbarer Photographien kamen als Lichtquellen Flamme und Bogen in Betracht. Um die besten Versuchsbedingungen zu erhalten, wurden zunächst Aufnahmen mit einem kleinen, sehr lichtstarken Rowlandschen Konkavgitter feststehender Anordnung gemacht, dessen Spektrum ungefähr von 250—600 reicht. Man erhält das Bogenspektrum sehr leicht, wenn man in Platten gegossene Borsäure im Bogen zum Schmelzen bringt und die möglichst dünnen Kohlen eine Strecke weit damit überzieht.

Etwas längere Belichtungszeit kostete es schon, das Flammenspektrum zu erhalten, wenn die Borsäure in Gestalt fester gegossener oder mit Hilfe von Zigarettenpapier aus Kristallen geformter Stäbchen in den blauen Kegel einer Sauerstoffleuchtgasflamme eingeführt wurde. Dagegen erhielt ich mit einer 30 cm langen horizontalen Flamme von Boräther auch nach zweistündiger Belichtung nur Spuren auf der Platte, so daß ich auf diese Lichtquelle verzichten mußte. Da diese Aufnahmen zeigten, daß das Spektrum, wie viele derartige Bandenspektra, mit abnehmenden Wellenlängen immer diffuser wird, so beschränkte ich mich darauf, für die Messungen nur den Teil von ca. 4800—6000 Å. zu photographieren. Diese Aufnahmen wurden an einem großen Rowlandschen Konkavgitter von ca. 6,6 m Krümmungsradius gemacht. Um das Bogenspektrum in der oben angegebenen Weise zu erhalten, war eine Expositionszeit von einer halben Stunde nötig, etwa fünf Stunden dagegen für das Flammenspektrum. Um das störende Borspektrum zweiter Ordnung auszuschließen, das als Vergleichsspektrum benutzte Eisenspektrum aber, im Interesse einer möglichst kurzen Belichtungszeit, in zweiter Ordnung zu erhalten, wurde bei den Aufnahmen so verfahren, daß das Bild der mit Bor beschickten Lichtquelle durch eine Glaslinse, das des Eisenbogens dagegen durch eine solche aus Quarz auf den Spalt geworfen wurde. Ausgemessen wurde nur das Bogenspektrum, da das Flammenspektrum, wie meine Aufnahmen zeigen, vollständig identisch mit ihm ist, nur daß hier die Linien noch diffuser sind. Die Messungen wurden ausgeführt mit der Teilmaschine des hiesigen Instituts. Die unten angeführten Wellenlängen sind Mittel aus zwei unabhängig voneinander erhaltenen Resultaten. Die Abweichungen zwischen beiden Messungen betragen ungefähr 0,015 Å., bei einzelnen sehr unscharfen Linien bis 0,04 Å., meistens jedoch weniger. Eine größere Genauigkeit zu erreichen war nicht möglich, da die diffusen Maxima des sogenannten Borsäurespektrums einen kontinuierlichen Grund bildeten, so daß die Linien sehr unscharf erscheinen, dann aber war die Auflösung noch nicht genügend, so daß Linien verschiedener Serien zusammenfielen. Ich lasse zunächst die erhaltenen Wellenlängen folgen nebst Angabe der Serien, zu denen sie gehören. Eine Angabe von Intensitäten unterlasse ich, da die von mir erhaltenen nur zur leichteren Auffindung der Serien und nach einer ganz willkürlichen Skala geschätzt wurden.

Messungen.

λ	Serie	λ	Serie	λ	Serie	λ	Serie
5861,03		5755,10	D_2	5692,80	D_1	5643,80	D_2
60,33		54,24	D_1	90,91	C	43,16	D_1 C
51,75		53,29		89,93		42,37	
48,41	C	49,50		89,43		41,95	
39,85		47,04	C	88,33		41,30	
36,01	C	46,29		87,92		40,45	
35,41		45,59	D_2	87,09		39,91	
32,21		44,72	D_1	85,81	D_2	39,63	
28,98		43,10		84,99	D_1	38,19	
28,18	D_1	42,24		84,10		37,62	D_2
23,98	C	41,25		82,38	C	36,91	D_1
23,32		39,92		81,39		36,08	C
20,15		37,08	C	81,05		34,74	
17,70	D_2	36,32	D_2	80,11		33,79	
16,83	D_1	35,44	D_1	78,55		33,46	
16,19		33,12		78,24	D_2	32,51	
12,25	C	30,62		77,43	D_1	32,03	
11,56		27,34	D_2 C	76,19		31,62	D_2
8,34		26,45	D_1	74,09	C	30,93	D_1
6,60	D_2	25,22		73,01		29,80	
5,75	D_1	23,79		72,52		29,13	C
4,45		23,46		70,88	D_2	28,28	
1,13		22,84		70,08	D_1	27,73	
0,70	C	21,61		67,11		26,45	
0,03		18,51	D_2	66,02	C	26,07	
5796,83		17,89	C	65,15		25,84	D_2
95,81	D_2	17,67	D_1	65,00		25,62	
94,90	D_1	17,07		63,76	D_2	25,23	D_1
93,95		15,90		63,00	D_1	24,82	
93,34		13,98		62,29		22,40	C
90,35		12,82		61,35		20,93	
90,22		11,25		60,59		20,35	D_2
89,46	C	10,01	D_2	59,87		19,69	D_1
88,76		9,12	D_1	59,05		18,97	
85,51		8,66	C	58,98		18,17	
85.26	D_2	8,32		58,17	C	17,67	
84,34	D_1	7,79		56,97	D_2	17,12	
81,86		4,73		56,13	D_1	16,83	
78,44	C	4,25		55,45		16,42	
77,75		3,33		54,81		15,89	C
74,94	D_2	2,99		54,51		14,94	D_2
74,49		2,54		51,25		14,40	D_1
74,04	D_1	2,18		50,62	C	13,62	
69,35		1,70	D_2	50,22	D_2	13,09	
67,73	C	0,84	D_1	49,49	D_1	12,53	
67,02		5699,66	C	48,98		11,87	
64,92	D_2	98,76		48,23		11,12	
64,02	D_1	95,93		46,93		9,93	D_2
63,76		95,76		46,42		9,60	C
59,28		95,60		46,05		9,33	D_1
57,24	C	94,75		45,56		8,01	
56,51		93,65	D_2	44,61		7,52	

λ	Serie	λ	Serie	λ	Serie	λ	Serie
5606,29		5565,63		5529,25		5487,32	
5,04	D_2	65,37		28,72		86,59	
4,52	D_1	64,87		27,64		85,94	
3,53	C	64,50	B_1	27,19		84,90	
2,46		64,10		26,42		84,23	
1,85		63,27		25,98		81,70	
0,33	D_2	63,16		25,66		81,30	
5599,88	D_1	63,10		24,99		80,73	
97,66	C	62,36	C	24,28		80,36	
97,00		61,69		23,42		79,61	
95,91	D_2	61,00		23,01		77,82	
95,47	D_1	60,80		21,82		77,60	
95,08		59,75		21,21		77,10	
94,52		59,16		20,62		76,69	
93,01		58,79		19,92		74,93	
91,99	C	58,51		19,53		74,49	B_1
91,74	D_2	58,10	C	19,04		73,22	
91,29	D_1	57,51		18,52		71,86	
90,67		56,42		18,12	B_1	71,18	
90,18		56,09		17,53		70,27	
88,93		55,63		16,86		70,01	
87,72	D_2	55,21		15,86		68,65	
87,29	D_1	54,85		15,50		67,58	
86,55	C	54,07	C	15,02*	C	66,60	
85,74		53,82		14,26		66,18	
84,99		52,98*	D_1 D_2	13,89		65,17	
84,62		51,68		13,48		64,88	
83,91	D_2	50,24	C	10,46		63,35	
83,52	D_1	48,73	B_1	9,74		62,81	
82,54		48,56		9,06		62,14	
81,29	C	47,93		8,66		60,90	
80,67		47,58		8,32		60,50	B_1
80,36	D_2	47,47		7,73		60,25	
79,96	D_1	46,58	C	7,23		59,85	
78,78		45,78		6,60		59,06	
78,38		44,96		4,14		58,00	
76,96	D_2	43,12	C	3,26	B_1	56,92	
76,62	D_1	41,28		2,39		54,46	
76,27	C	41,03		2,02		53,39	
75,25		40,36		1,34		52,66	
74,80		39,85	C	0,64		52,20	
74,15		38,86		0,41		51,50	
73,82	D_2	37,85		5499,11		50,06	
73,47	D_1	37,34		97,25		49,34	
72,33		36,82	C	96,25		48,76	
71,95		35,31		95,91		48,28	
71,42	C	34,90		95,24		46,81	B_1
70,89		34,56		94,83		46,13	
70,57	D_1	33,89	C	94,35		45,18	
69,24		33,28	B_1	93,17		44,41	
68,70		32,87		92,64		42,90	
68,14		32,15		91,67		42,43	
67,88	D_1	31,21	C	89,64		42,12	
66,79	C	30,02		88,71	B_1	41,81	
65,95		29,57		87,72		39,03	

Ein * bezeichnet die Kanten der Serien.

λ	Serie	λ	Serie	λ	Serie	λ	Serie
5438,47		5382,77		5330,62		5258,96	
37,78		82,59	B_1	30,14		57,86	A
35,76		81,99		27,83		54,51	B_1
35,18		81,34		26,34		53,50	B_2
35,03		80,73	B_2	24,98	B_1	52,57	
33,93		80,01		23,46	B_2	50,49	
33,42	B_1	79,70	A	22,65		49,72	
33,13		79,27		20,74	A	49,16	
32,20		76,21		19,54		48,16	A
31,49		74,93		18,22		47,50	
27,47		74,50		17,79		45,73	
25,56		73,21		17,29		45,37	B_1
25,14		70,54	B_1	14,19	B_1	44,43	B_2
24,73		70,49		12,83	B_2	43,82	
24,14		70,07		12,47		43,44	
22,92		69,86		12,30		40,98	
22,00		68,78	B_2	11,42		39,62	
21,56		68,09		9,67	A	38,66	A
20,92		67,44	A	9,25		36,48	B_1
20,29	B_1	66,33		8,06		35,50	B_2
19,54		65,00		6,59		34,44	
19,17		64,65		3,65	B_1	31,70	
18,16	A	63,34		2,32	B_2	30,99	
16,76		62,59		1,41		30,29	
15,40		62,16		0,48		29,45	A
12,96		61,81		5299,14		27,80	B_1
12,12		59,83		98,86	A	27,36	
11,73		58,78	B_1	97,19		26,92	B_2
11,40		57,88		96,14		26,56	
8,37		57,12	B_2	93,36	B_1	25,69	
7,46	B_1	55,39	A	92,11	B_2	23,92	
7,12		54,43		81,83		23,05	
6,95		54,11		90,77		22,65	
5,43	B_2	53,68		89,69		20,41	A
5,07	A	52,74		89,36		19,33	B_1
4,29		51,99		88,25	A	18,54	B_2
2,32		50,83		85,92		17,12	
1,16		50,63		85,37		16,73	
0,23		50,08		83,31	B_1	15,41	
5399,64		48,10		82,11	B_2	13,82	
99,29		47,26	B_1	81,68		12,71	
98,98		46,39		80,35		12,32	
97,96		45,72	B_2	79,74		11,60	A
95,43		44,60		79,22		11,06	B_1
94,90	B_1	44,30		77,90	A	10,29	B_2
94,44		43,58	A	73,49	B_1	8,83	
93,83		40,90		72,36	B_1	8,40	
92,93	B_2	39,37		71,79		5,16	
92,27	A	37,81		70,16		4,59	
60,23		36,71		69,00		4,16	
89,88		36,00	B_1	67,75	A	3,64	
89,32		34,83		66,22		3,01	B_1 A
87,25		34,47	B_2	63,88	B_1	2,32	B_2
86,83		34,13		62,83	B_2	0,73	
86,12		33,40		62,09		5199,91	
84,11		32,86		61,33		98,86	
83,54		32,05	A	60,20		97,81	

λ	Serie	λ	Serie	λ	Serie	λ	Serie
5196,80		5145,10		5102,76	B_1	5062,35	
95,21	B_1	43,78		2,37	B_2	62,12	
94,54	B_2 A	42,06	A	0,56		61,87	
93,92		41,64		0,36		60,40	
92,85		41,27		5099,78		60,04	
92,50		40,33	B_1	99,02		59,36	
91,62		39,82	B_2	98,72	A	57,83	
89,99		39,00		98,15	B_1	57,72	
89,15		38,20		97,80	B_2	56,83	
88,54		37,58		95,87		56,45	
87,61	B_1	37,02		95,12		55,50	
86,95	B_2	36,49		94,93		55,35	
86,40	A	35,78		93,75	B_1	54,39	
85,18		35,27	A	93,34	B_2 A	54,02	
82,43		34,84		92,64		53,50	
81,52		34,37	B_1	90,73		52,97	
80,55		33,90	B_2	90,44		52,63	
80,20	B_1	31,58		89,60	B_1	52,22	
79,61	B_2	30,43		89,24	B_2	51,67	
78,94		29,79		88,34		51,16	
78,38		29,32		88,03	A	50,05	
77,73		28,64	B_1 A	87,36		49,08	
76,32		28,19	B_2	87,04		48,59	
73,09	B_1	27,14		86,49		48,40	
72,84		26,57		85,54	B_1	47,27	
72,50	B_2	25,82		85,24	B_2	46,79*	B_1 B_2
71,25		24,04		84,56		46,25	
70,67		23,73		83,38		45,53	
70,12		23,05	B_1	82,96	A	45,29	
66,16	B_1	22,60	B_2	82,43		44,02	
66,02		22,33	A	81,69	B_1	43,48	
65,54	B_2	21,87		81,41	B_2	42,93	
65,33		20,19		79,67		42,24	
63,93		18,84		78,51		41,93	
63,61		17,77	B_1	78,08	B_1 A	41,65	
63,18		17,27	B_2	77,76	B_2	40,35	
62,96		16,11	A	77,34		39,19	
61,35		15,64		76,19		37,51	
60,90		14,78		74,93		37,37	
60,48		14,42		74,38		36,24	
59,40	B_1	13,57		73,40	A	34,53	
58,82	B_2	13,22		72,55		33,44	
57,93		13,11		71,31		31,86	
56,76		12,50	B_1	71,03		31,12	
56,23		12,12	B_2	70,43		30,87	
55,82		11,83		69,69		29,37	
53,85		11,27		68,93	A	28,91	
52,81	B_1	10,11	A	68,20		28,44	
52,34	B_2	9,62		67,99		27,04	
51,64		8,03		67,37		26,20	
50,75		7,52	B_1	66,05		25,37	
50,18		7,14	B_2	65,30		24,93	
49,48		6,01		65,06		24,05	
49,09		4,54		64,57		22,90	
48,62		4,33	A	63,86		22,19*	A
46,49	B_1	3,78		63,62			
45,96	B_2	3,15		62,54			

Bei Betrachtung der von mir erhaltenen Platten treten auf dem von den mehrfach erwähnten diffusen Maxima gebildeten kontinuierlichen Hintergrunde zunächst Linienpaare hervor, die, ungefähr bei den Natriumlinien beginnend, mit kürzeren Wellenlängen immer mehr zusammenrücken und zwar in zweifacher Hinsicht. Außerdem fallen in der Gegend von 5250—5350 Å. sehr starke auch mit abnehmendem λ sich nähernde Linien auf. Auch sie erweisen sich bei hinreichender Vergrößerung als von schwächeren Linien begleitet. Zwischen den Paaren treten noch andere, nicht so starke Linien auf, die nach Köpfen hinlaufen, die denen der Paare benachbart sind. Um nun die Serien leichter herausfinden zu können, fertige ich mir zunächst eine etwa 10fach vergrößerte Zeichnung meiner Platten an. Indem ich nun von der Annahme ausging, daß das erste Deslandressche Gesetz wenigstens für die ersten 50 Linien einer Serie gilt, gelang es mir, unter Berücksichtigung der Intensitäten, zunächst die Serien B_1 und B_2 sowie D_1 und D_2 aufzufinden, wobei ich sehr wesentlich durch das paarweise Auftreten der dazu gehörigen oben erwähnten Linien unterstützt wurde. Außerdem erhielt ich noch die Serien A und C. Im folgenden sind die Glieder der einzelnen Serien mit den ersten und zweiten Differenzen gegeben. Die mutmaßlichen *Kanten* sind durch graphische Extrapolation erhalten. Das Stück der Serie A von 5068—5142 ist problematisch.

Serie A.

λ	Δ_1	Δ_2	λ	Δ_1	Δ_2
5022,19			5186,40	8,14	
. . . . .			94,54	8,47	0,33
. . . . .			5203,01	8,59	0,12
. . . . .			11,60	8,81	0,22
68,93	4,47		20,41	9,04	0,23
73,40	4,68	0,21	29,45	9,21	0,17
78,08	4,88	0,20	38,66	9,50	0,29
82,96	5,07	0,19	48,16	9,70	0,20
88,03	5,31	0,24	57,86	9,89	0,19
93,34	5,38	0,07	67,75	10,15	0,26
98,72	5,61	0,23	77,90	10,35	0,20
5104,33	5,78	0,17	88,25	10,61	0.26
10,11	6,00	0,22	98,86	10,81	0,20
16,11	6,22	0,22	5309,67	11,07	0,26
22.33	6,31	0,09	20,74	11,31	0,24
28,64	6,63	0,32	32,05	11,53	0,22
35,27	6.79	0,16	43,58	11,81	0,28
42,06			55,39	12,05	0,24
. . . .			67,44	12,26	0,21
. . . .			79,70	12,57	0,31
. . . .			92,27	12,80	0,23
. . . .			5405,07	13,09	0,29
. . .			18,16		

Serie B_1.

λ	Δ_1	Δ_2
5046,79		
. . . . .		
. . . . .		
5078,08	3,61	
81,69	3,84	0,23
85,53	4,07	0,23
89,60	4,15	0,08
93,75	4,40	0,25
98,15	4,61	0,21
5102,76	4,76	0,15
7,52	4,98	0,22
12,50	5,27	0,29
17,77	5,28	0,01
23,05	5,59	0,31
28,64	5,73	0,14
34,37	5,96	0,23
40,33	6,16	0,20
46,49	6,32	0,16
52,81	6,59	0,27
59,40	6,76	0,17
66,16	6,93	0,17
73,09	7,11	0,18
80,20	7,41	0,30
87,61	7,60	0,19
95,21	7,80	0,20
5203,01	8,05	0,25
11,06	8,27	0,22
19,33	8,48	0,21
27,81	8,67	0,19
36,48	8,89	0,22
45,37	9,14	0,25
54,51	9,37	0,23
63,88	9,61	0,24
73,49	9,82	0,21
83,31	10,05	0,23
93,36	10,29	0,24
5303,65	10,54	0,25
14,19	10,79	0,25
24,98	11,02	0,23
36,00	11,26	0,24
47,26	11,52	0,26
58,78	11,76	0,24
70,54	12,05	0,29
82,59	12,31	0,26
94,90	12,56	0,25
5407,46	12,83	0,27
20,29	13,13	0,30
33,42	13,39	0,26
46,81	13,69	0,30
60,50	13,99	0,30
74,49	14,22	0,23
88,71	14,55	0,33
5503,26	14,86	0,31
18,12	15,16	0,30
33,28	15,45	0,29
48,73	15,77	0,32
64,50		

Serie B_2.

λ	Δ_1	Δ_2
5046,79		
. . . . .		
. . . . .		
5077,76	3,65	
81,41	3,83	0,18
85,24	4,00	0,17
89,24	4,10	0,10
93,34	4,46	0,36
97,80	4,57	0,11
5102,37	4,77	0,20
7,14	4,98	0,21
12,12	5,15	0,17
17,27	5,33	0,18
22,60	5,59	0,26
28,19	5,71	0,12
33,90	5,92	0,21
39,82	6,14	0,22
45,96	6,38	0,24
52,34	6,48	0,10
58,82	6,72	0,24
65,54	6,96	0,24
72.50	7 11	0,15
79,61	7,34	0,23
86,95	7,59	0,25
94,54	7,78	0,19
5202,32	7,97	0,19
10,29	8,25	0,28
18,54	8,38	0,13
26,92	8,58	0,20
35,50	8,93	0,35
44,43	9,07	0,14
53,50	9,33	0,26
62,83	9,53	0,20
72,36	9,75	0,22
82,11	10,00	0,25
92,11	10,21	0,21
5302,32	10,51	0,30
12,83	10,63	0,12
23,46	11,01	0,38
34,47	11,25	0,24
45,72	11,40	0,15
57,12	11,66	0,26
68,78	11,95	0,29
80,73	12,20	0,25
92,93	12,50	0,30
5405,43		

Serie C.

λ	Δ_1	Δ_2	λ	Δ_1	Δ_2
5515,02			5622,40		0,22
. . . . .			29,13	6,73	0,22
. . . . .			36,08	6,95	0,13
. . . . .			43,16	7,08	0,38
5531,21			50,62	7,46	0,09
33,89	2,68	0,25	58,17	7,55	0,30
36,82	2,93	0,10	66,02	7,85	0,22
39,85	3,03	0,24	74,09	8,07	0,22
43,12	3,27	0,19	82,38	8,29	0,24
46,58	3,46	0,20	90,91	8,53	0,22
50,24	3,66	0,17	99,66	8,75	0,25
54,07	3,83	0,20	5708,66	9,00	0,23
58,10	4,03	0,23	17,89	9,23	0,22
62,36	4,26	0,17	27,34	9,45	0,29
66,79	4,43	0,20	37,08	9,74	0,22
71,42	4,63	0,22	47,04	9,96	0,24
76,27	4,85	0,17	57,24	10,20	0,29
81,29	5,02	0,24	67,73	10,49	0,22
86,55	5,26	0,18	78,44	10,71	0,31
91,99	5,44	0,23	89,46	11,02	0,22
97,66	5,67	0,20	5800,70	11,24	0,31
5603,53	5,87	0,20	12,25	11,55	0,18
9,60	6,07	0,22	23,98	11,73	0,30
15,89	6,29	0,22	36,01	12,03	0,37
22,40	6,51		48,41	12,40	

Serie D_1.

λ	Δ_1	Δ_2
5552,98		
. . . . .		
. . . . .		
. . . . .		
5567,88		
70,57	2,69	0,21
73,47	2,90	0,25
76,62	3,15	0,19
79,96	3,34	0,22
83,52	3,56	0,21
87,29	3,77	0,23
91,92	4,00	0,18
95,47	4,18	0,23
99,88	4,41	0,23
5604,52	4,64	0,17
9,93	4,81	0,26
14,40	5,07	0,22
19,69	5,29	0,25
25,23	5,54	0,16
30,93	5,70	0,26
36,89	5,96	0,31

Serie D_2.

λ	Δ_1	Δ_2
5552,98		
. . . . .		
. . . . .		
73,82		
76,96	3,14	0,26
80,36	3,40	0,15
83,91	3,55	0,26
87,72	3,81	0,21
91,74	4,02	0,15
95,91	4,17	0,25
5600,33	4,42	0,29
5,04	4,71	0,18
9,93	4,89	0,12
14,94	5,01	0,40
20,35	5,41	0,08
25,84	5,49	0,29
31,62	5,78	0,22
37,62	6,00	0,18

Serie D_1 (Fortsetzung).

λ	Δ_1	Δ_2
5636,89	6,27	0,31
43,16	6,33	0,06
49,49	6,64	0,31
56,13	6,87	0,23
63,00	7,08	0,21
70,08	7,35	0,27
77,43	7,56	0,21
84,99	7,81	0,25
92,80	8,04	0,23
5700,84	8,28	0,24
9,12	8,55	0,27
17,67	8,78	0,23
26,45	8,99	0,21
35,44	9,28	0,29
44,72	9,52	0,24
54,24	9,78	0,26
64,02	10,02	0,24
74,04	10,30	0,28
84,34	10,56	0,26
94,90	10,85	0,29
5805,75	11,08	0,23
16,38	11,36	0,28
28,19		

Serie D_2 (Fortsetzung).

λ	Δ_1	Δ_2
5637,62	6,18	0,18
43,80	6,42	0,24
50,22	6,75	0,33
56,97	6,79	0,04
63,76	7,12	0,33
70,88	7,36	0,24
78,24	7,57	0,21
85,81	7,84	0,27
93,65	8,05	0,21
5701,70	8,31	0,26
10,01	8,50	0,19
18,51	8,83	0,33
27,34	8,98	0,15
36,32	9,27	0,29
45,59	9,51	0,24
55,10	9,82	0,31
64,92	10,02	0,20
74,94	10,32	0,30
85,26	10,55	0,23
95,81	10,79	0,24
5806,60	11,10	0,31
17,70		

Wie man sieht, kann man unter Berücksichtigung der Messungsfehler und der noch nicht genügenden Dispersion, gehören doch manche Linien zwei Serien an, die zweiten Differenzen als konstant annehmen, abgesehen von einem mit zunehmender Wellenlänge eintretenden Zuwachs. Ein weiteres Verfolgen der Serien wurde durch die Liniengewirre unmöglich gemacht, die durch das Übereinandergreifen mehrerer Serien besonders in der Nähe der Köpfe entstehen. Wie die Serien B_1 und B_2, sowie D_1 und D_2 nach den-

selben Kanten laufen, so scheinen übrigens auch die Linien der Serien A und B von schwächeren Linien begleitet zu sein, die sich streckenweise verfolgen ließen.

Deutet schon die Gleichheit der zweiten Differenzen auf die Homologität der Serien hin, so wird das noch deutlicher, wenn man in einem rechtwinkligen Achsenkreuz die Wellenlängen der einzelnen Serienglieder als Abszissen und ein Vielfaches der ersten Differenzen als Ordinaten einträgt. Dabei fallen die Kurven der Doppelserien zusammen und man erhält ungefähr vorstehendes Bild.

Die –¦–¦–¦–¦–¦–|–¦–¦– Linien sind Kurven von Doppelserien, die punktierten Teile sind hypothetisch.

Das Bandenspektrum des Bor, und zwar das im Bogen wie in der Flamme enthaltene, besteht also aus nach Rot aufgelösten einfachen und Doppelserien, die sich durch das ganze Spektrum zu erstrecken scheinen und deren Kanten je zu zweien benachbart sind. Doch bilden die hier angegebenen Serien nur das Gerippe, zwischen dem noch eine Anzahl anderer gleichgerichteter Serien liegt, worauf die Linien hindeuten, die keiner Serie zugeordnet werden konnten.

Anmerkungen.

1) J. F. W. Herschel, Trans. Roy. Soc. Edinb. **9.** II. p. 455 ff. 1823.

2) W. A. Miller, Phil. Mag. (3) **27.** p. 81 ff. 1845. (Mit Zeichnung.)

3) Simler, Beiträge zur chemischen Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. **115.** p. 242 ff. 1862.

4) Böttger, Zur Spektralanalyse. J. f. prakt. Chemie **85.** p. 392 ff. 1862.

5) Mitscherlich, Über die Spektra der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** p. 459 ff. 1864.

6) Piazzi Smyth, Edinb Astr. Observ. **13.** R. p. 85 ff. 1871.

7) Lecoq de Boisbaudran, Sur le spectre de l'acide borique. C. R. **76.** p. 833 ff. 1873.

8) Salet, Traité de spektroskopie **I.** p. 179. 1888.

9) Eder u. Valenta, Dkschr. Wien. Akad. **60.** p. 467. 1893. M. Photographie.

10) Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren. p. 22. 1905. Mit Photographien.

11) Mitscherlich, a. a. O.

12) Troost und Hautefeuille, C. R. **73.** p. 620 ff. 1871.

13) Ciamician, Spektroskop. Untersuchgn. Wien. Ber. **82.** II. p. 425. 1880.

14) Eder und Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **60.** p. 307 ff. 1893.

15) Hagenbach und Konen, a. a. O.

Bonn, Phys. Institut.

(Eingegangen am 1. Juli 1906.)



Die Spektra von Arsen und das Geißlerrohrspektrum von Antimon.

Von Jos. Herpertz.

Bis vor kurzem gab es kaum genauere Angaben und Messungen über die Spektra der Metalloide. Dies rührt zum großen Teil daher, daß sozusagen alle Linien der Spektra der Gestirne den Metallen zugeschrieben werden mußten und so diese hauptsächlich im Vordergrunde des Interesses standen. Wenn nun aber auch viele Metalloide in der Photosphäre der Himmelskörper bisher nicht gefunden wurden, so sind sie doch auf Erden sehr verbreitete Körper und ihre Spektra so interessant, daß man sie nicht länger vernachlässigen durfte.

Von Arsen lagen bisher nur genaue Messungen des Bogenspektrums von Kayser und Runge und ebenso von Exner und Hascheck vor.

Das Funkenspektrum war von Exner und Hascheck bis zur Wellenlänge 4700 ausgemessen worden; die sonstigen Messungen aus früherer Zeit waren größtenteils mit dem Spektroskop gemacht und genügten in keiner Weise der heute verlangten Genauigkeit.

Das Antimonspektrum war genauer untersucht, es fehlte eigentlich nur das Geißlerrohrspektrum.

Dieses spezielle Spektrum von Antimon und die Spektra von Arsen im allgemeinen zu untersuchen, war der Zweck vorliegender Arbeit.

Die Aufnahmen wurden mit einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter mit 20000 Linien pro Inch und 1 m Krümmungsradius gemacht. Dasselbe besitzt eine feste Aufstellung in einem massiven Messinggehäuse, die zwar den Nachteil hat, daß man nur die erste Ordnung von 2300 A.E. bis zur Wellenlänge 5900 benutzen kann, aber durch die feste Justierung diese Mängel wieder reichlich aufwiegt. Wegen des kleinen Krümmungsradius des Gitters wurden an Stelle von Glasplatten Films zu den Aufnahmen gebraucht.

Als Vergleichsspektrum wurde das Bogenspektrum des Eisens benutzt, und zwar in der Weise, daß nach erfolgter Aufnahme die obere oder untere Hälfte des Spaltes oder auch der mittlere Teil des Spaltes abgeblendet wurde und dann das Eisenspektrum aufgenommen wurde.



Die Linien wurden dann nach einer im hiesigen Institut allgemein üblichen Methode gemessen, die in der Arbeit von M. Bertram,[1]) „Die Bogenspektra von Neodym und Praseodym“, näher beschrieben ist.

Im allgemeinen betrug der mittlere Fehler nicht mehr als 0,03 A.E., so daß man wohl anzunehmen berechtigt ist, daß die angegebenen Werte bis auf 0,05 A.E. richtig sind.

Als Beleg hierfür habe ich von Arsen, die in erster und zweiter Ordnung gemessenen, keineswegs immer sehr scharfen Linien zusammengestellt, während ich von Antimon willkürlich einen Teil der Messung herausgegriffen habe.

Arsen.

Erste Ordnung.

Intensität				
6	2830,49	52	47	2830,49
6	2831,24	30	25	2831,26
7	2860,55	58	57	2860,57
6	2884,55	58	49	2884,54
3	2890,25	29	18	2890,24
6	2898,83	84	82	2898,83
4	2917,	26	29	2917,27
6	2926,32	30	33	2926,32

Zweite Ordnung.

Intensität					
1 unscharf	5660,97	96		5660,97	2830,48
1 unscharf	5662,40	37	41	5662,40	2831,20
4	5721,	08	08	5721,08	2860,54
5	5769,	02	08	5769,05	2884,53
4	5780,	41	45	5780,43	2890,22
5	5797,	65	61	5797,63	2898,82
4 unscharf	5834,41	37	45	5834,41	2917,21
5	5852,	57	54	5852,56	2926,28

Antimon.

Intensität			
1	3504,44	40	3504,42
1	3559,36	32	3559,34
5	3597,26	28	3597,27
2	3603,30	25	3603,27
3	3630,22	22	3630,22
4	3638,12	13	3638,12
1	3639,92	92	3639,92

1) Diese Zeitschr. **IV.** 16. 1906.

Spektra des Arsens.

Das Bogenspektrum des Arsens ist, wie schon anfangs erwähnt wurde, von Kayser und Runge vermittest eines Gitters von großer Dispersion untersucht und ausgemessen worden. Alle Linien desselben kommen sowohl im Funken- als auch im Geißlerrohrspektrum vor, oberhalb der Wellenlänge 3120 gibt es keine Linien mehr. Merkwürdig ist, daß sich, wie Kayser und Runge fanden, von den 38 Linien 20 in drei Reihen, die sich um konstante Schwingungsdifferenzen unterscheiden, anordnen lassen.

Das Funkenspektrum des Arsens tritt auf, wenn man den Funken eines Induktionsstroms zwischen zwei Arsenelektroden überspringen läßt. Ich benutzte sowohl bei den Aufnahmen des Funkenspektrums als auch bei denen des Geißlerrohrspektrums ein Induktorium von 25 cm Schlagweite. Dazu hatte ich bei den Aufnahmen des Funkenspektrums noch vier Leidener Flaschen eingeschaltet. Bei der großen Lichtstärke des Gitters hatte ich so nicht mehr als 10 bis 13 Minuten zu einer Aufnahme nötig.

Das Funkenspektrum ist im großen und ganzen identisch mit dem Geißlerrohrspektrum, nur treten bedeutend weniger Linien auf, nämlich nur die stärksten des Geißlerrohrspektrums. Außerdem besitzt es diesem Spektrum gegenüber noch den Nachteil, besonders im blauen Teile sehr verschwommen zu sein und überhaupt sehr stark verbreiterte Linien zu besitzen. Es eignet sich aus diesem Grunde, zumal bei der geringen Dispersion des Gitters, äußerst schlecht zum Messen. Ich konstatiere deshalb, nachdem ich die Luftlinien eliminiert hatte, auch nur die Identität der übrigbleibenden Linien mit den weit besser zu messenden des Geißlerrohrspektrums.

Im allgemeinen stimmen die von mir gefundenen Linien mit den von Exner und Hascheck gemessenen überein; wenn hier und dort einige andere auftreten, so liegt es wohl daran, daß Exner und Hascheck als Elektroden eine Legierung brauchten, während ich reines Arsen nahm.

Das Geißlerrohrspektrum hatten schon Hagenbach und Konen durch Erhitzen von Arsenik in der Geißlerröhre photographiert. Ich versuchte deshalb mit diesem Material vollkommenere Photographien zu bekommen.

Ich benutzte dazu das vorhererwähnte Induktorium unter Einschaltung einer Funkenstrecke und einer oder mehrerer Leidener Flaschen.

Vor Beginn der Aufnahme wurden die Röhren mit As_2O_3 gefüllt, durch starkes Erhitzen und Durchführen des Stromes möglichst alles absorbierte Gas ausgetrieben und ausgepumpt und dann die Röhre abgeschmolzen. Bei mäßigem Erhitzen und nicht zu starkem Strom leuchtete die Röhre in grüner Farbe, und ich erhielt bei zweistündiger Expositionszeit gute Photographien mit etwa 60 Linien. Durch Verlängerung der Expositionszeit auf etwa fünf Stunden stieg die Zahl der Linien nur auf ca. 100. Ich steigerte deshalb die Stromstärke und erhitzte vor allem stärker. Dadurch wurde der Druck in der Röhre so gesteigert, daß das Licht nur noch als blendend weißer Faden durchging. Die Folge davon war, daß ich zwar mehr Linien (etwa 200—300) auf die Platte bekam, aber so stark verbreitert, daß diese Platten nicht zum Messen sehr geeignet erschienen. Durch diese Erscheinung ist somit auch die Angabe Ciamicians, bei Arsen trete keine Verbreiterung der Linien auf, genügend widerlegt.

Ich ging nun dazu über, das Spektrum mittels metallischen Arsens zu erzeugen, zumal da es Herrn Gerhadt in Bonn gelungen war, Röhren aus böhmischem Glas herzustellen. Dieses Glas hält bei einiger Vorsicht ein Erhitzen auf 400—500° Celsius, wo Arsen sublimiert, ganz gut aus und hat dazu noch den Vorteil, das Licht bis zur Wellenlänge 2780 durchzulassen. Die Platinelektroden, die bei Arsenik völlig genügt hatten, versagten bei Arsen, indem sie schon nach kurzer Zeit ganz zerfressen waren und so die Röhre undicht wurde. Ich versuchte es daher mit Aluminiumelektroden und hatte auch hiermit gute Erfolge. Das immer wieder auftretende Kohlenoxyd zwang mich sodann, die Röhre während der Aufnahme an der Pumpe zu lassen. Ich konnte auf diese Weise die Röhre so weit evakuiert erhalten, daß der Strom des Induktoriums durch die nicht erhitzte Röhre nicht mehr durchging. Die Photographien, die ich unter diesen Bedingungen nach zwei- bis zweieinhalbstündiger Expositionszeit gewann, entsprachen in jeder Beziehung den Erwartungen.

Um auch die unter 2800 liegenden Linien zu bekommen, benutzte ich Röhren mit Quarzfenster. Aber trotzdem ich den Ansatz über 20 cm lang nahm, beschlug sich die Quarzplatte doch immer wieder mit einem äußerst feinen Arsenspiegel, der so gut wie gar kein Licht durchließ. Ich erhielt zwar die Hauptlinien nach äußerst mühevollen Aufnahmen, indem ich mehrere Male auspumpen mußte, um die Quarzplatte wieder zu reinigen. Deshalb kehrte ich schließlich

wieder zu Arsenik zurück und hatte, trotzdem dasselbe schon bei etwa 200° sublimiert, unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln bedeutend bessere Erfolge.

Das Spektrum von Arsen besitzt die stärksten und charakteristischsten Linien im roten, grünen und ultravioletten Teil, dagegen liegen bei weitem die meisten Linien von mittlerer Stärke im blauen Teile. Die Struktur des Spektrums ist sehr markant und die Gruppierung vieler Linien scheint gesetzmäßig zu sein. Die von Kayser und Runge im Ultravioletten gefundenen Serien setzen sich nicht in den sichtbaren Teil des Spektrums fort.

Wie schon Ciamician fand, tritt ohne Einschaltung einer Kapazität oder Funkenstrecke, auch ein Bandenspektrum des Arsens auf, aber bedeutend schwieriger als das Linienspektrum. Vor allem muß die Röhre äußerst gut evakuiert sein, und dann ist es auch noch immer sehr lichtschwach. Ich versuchte alles mögliche, um die Lichtstärke zu erhöhen, indem ich die Stromstärke variierte und die Formen der Röhre änderte, weite und enge Kapillaren oder kugelförmige Röhren nahm, aber alles ohne Erfolg; als ich trotzdem eine Aufnahme machte, war nach vierstündiger Expositionszeit die Platte kaum geschwärzt, außerdem sprangen die Röhren sehr leicht, so daß ich zu dieser Aufnahme allein fünf Röhren gebrauchte.

Mit dem Spektroskop konnte ich drei schwache Banden im Roten und Grünen auf kontinuierlichem Grund beobachten.

Bessere Resultate in bezug auf das Bandenspektrum hoffte ich durch Absorption zu erhalten, zumal Lockyer schon früher ein kanneliertes Absorptionsspektrum gesehen zu haben glaubte. Ich ließ mir deshalb Kugeln aus böhmischem Glas blasen, dessen Schmelzpunkt bei 900° liegt, während Arsen schon bei 450° unter Atmosphärendruck sublimiert. Trotzdem ich nun diese vorher evakuierte Kugel vermittelst eines Gebläses von oben und eines Bunsenbrenners von unten erhitzte, scheint die erzeugte Dampfdichte nicht genügend gewesen zu sein, denn weder im Spektroskop noch auf der Photographie konnte ich irgend eine Absorption wahrnehmen.

Ein Flammenspektrum von Arsen scheint nicht zu existieren. Zunächst verbrannte ich Arsen im Bunsenbrenner; das Spektrum, welches dabei auftrat, war kontinuierlich. Dann versuchte ich es mit der Knallgasflamme. Die Flamme hatte wie immer die charakteristische fahlblaue Färbung und war so hell, daß ich sie sehr gut photographieren konnte. Eine Aufnahme von 20 Minuten, und noch mehr eine solche von anderthalbstündiger Dauer zeigten nur

ein kontinuierliches Spektrum. Ich glaubte anfangs, der Grund für dieses negative Verhalten liege darin, daß Arsen schon bei 200° oxydiert wird, während erst bei 450° Arsendampf bestehen kann, und so in der Flamme nicht das Arsen, sondern Arsentrioxyd leuchte.

Um dieses zu untersuchen, stellte ich Arsenwasserstoff dar, der ja schon bei einigermaßen hoher Temperatur in seine Bestandteile zerfällt. Daß auch wirklich Arsendampf vorhanden ist, kann man leicht daran ersehen, daß, wenn man einen kalten Gegenstand in die Flamme von Arsenwasserstoff hält, dieser sich sofort mit Arsen beschlägt.

Ich stellte zuerst Arsenwasserstoff im Marshschen Apparat her; da aber die Flamme nicht hell und sehr inkonstant war, ließ ich Wasserstoff über erhitztes metallisches Arsen strömen und verbrannte diesen in einem Gebläse. Auf diese Weise bekam ich ein helles Licht, dessen Spektrum aber wieder kontinuierlich war.

Zuletzt machte ich noch den Versuch, gepulvertes metallisches Arsen in Chlor zu verbrennen. Die Beobachtung war ziemlich schwierig, da das Leuchten nur kurze Zeit andauerte, aber soviel ich beurteilen konnte, war das Spektrum auch hier kontinuierlich.

Antimonspektrum.

Das Geißlerrohrspektrum des Antimons war wohl bis heute noch nicht erzeugt worden, weil die Verdampfungstemperaturen der Antimonverbindungen so hoch liegen. Nachdem mir die Hartglasröhren zur Verfügung standen, konnte ich dies eher versuchen. Ich nahm der niedrigen Verdampfungstemperatur wegen Antimontrioxyd zur Füllung der Röhre. Aber trotzdem konnte ich mit Hilfe zweier starker Bunsenbrenner gerade noch die Temperatur zur Erzeugung des Spektrums im Vorderteile der Kapillare erzielen. Dabei schlug sich das Antimontrioxyd sogleich an der Elektrode nieder, so daß diese nach etwa 40 Minuten so weit heruntergewachsen war, daß die Kapillare verdeckt wurde. Das Licht der Röhre war während der Aufnahme recht hell und besaß eine rötliche Farbe. Die Bedingungen waren dieselben wie bei den Arsenaufnahmen (zwei Leidener Flaschen und Funkenstrecke).

Die Aufnahme zeigte äußerst feine, scharfe Linien, und als Verunreinigung eine Kohlenoxydbande, was wahrscheinlich daher rührt, daß ich nur den vorderen Teil der Kapillare heiß genug

halten konnte. Die von mir gefundenen Linien sind zum Teil von Kayser und Runge im Bogen und von Exner und Hascheck im Bogen und Funken gefunden worden; wenn noch einige bei mir fehlen, so liegt dies wohl an der kurzen Expositionszeit.

Tabelle der Arsenlinien.

K = Kayser und Runge (Bogenspektrum), E = Exner und Hascheck, (B) = Bogen, (F) = Funken.

Geißlerrohr-Spektrum *I*	Funken-Spektrum *I*	λ	Bemerkungen	Geißlerrohr-Spektrum *I*	Funken-Spektrum *I*	λ	Bemerkungen
2		2302,45		6		2831,26	E (F) 2831,00
2		06,7		1 diffus		33,2	
2	5	44,12		3	3	36,78	E (F) 2843,80
4	5	49,92	K E (B, F)	7	8	60,57	K E (B, F)
	3	63,10	K E (B, F)	6	3 diffus	84,54	
4	5	69,76	K E (B, F)	3	2	90,24	
4	5	70,85	K E (B, F)	6	6	98,83	K E (B, F)
5	5	81,27	K E (B, F)	1		2902,49	
2		2405,72		1		11,20	
5		17,49		4		17,28	
1	1	35,94		1		22,19	
3	5	37,29	K E (B, F)	6		26,32	E (F)
1		45,61		1		37,92	
4		53,93		2		43,21	
5	7	56,59	K E (B, F)	3		45,40	
3		61,37		2		52,67	
1		63,84		6	7	59,72	E (F)
1		64,64		1		61,83	
1		65,60		2		63,85	
4		78,60		2		70,21	
1		90,39		3		71,57	
4	5	92,96	K E (B, F)	6	1	82,00	
1	1	2509,13		1	1	83,84	
1		12,06		4		89,54	
5	4 diffus	27,52		5	4	91,11	K E (B, F)
1	5	28,49		2		97,05	
1		98,10		1		99,49	
6	4	2602,99		6	2 breit	3003,96	
1	1	14,09		1		06,18	
1	2	63,22		1		10,52	
2	1	2741,41		2		13,97	
7	8	45,09	K E (B, F)	2		16,75	
2	2	48,77		6	8 scharf	32,98	K E (B, F)
	1	70,01		1 doppelt		36,20	
	1	76,57		2		40,79	
8	8	80,34	K E (B, F)	3		45,25	
1		85,45		4	1 breit	48,39	
1	1	90,32		6	4 breit	53,49	
2	3	2801,86		6	4 breit	58,10	
6	8	30,49		1		62,68	

Geißlerrohr- Spektrum *I*	Funken- Spektrum *I*	λ	Bemerkungen	Geißlerrohr- Spektrum *I*	Funken- Spektrum *I*	λ	Bemerkungen
4	4 scharf	3067,82		1		3548,99	
1		69,94		1		50,70	
2		71,26		5		51,80	
3		74,00		1		56,93	
5	5	75,44	K E (B)	1		59,43	
5		79,52			3	72,94	
3		91,30		5		83,79	
3		92,98		1		86,40	
4		98,85		2		91,40	
1		3109,01		2		97,24	
3		12,72		3		3621,19	
7	5 diffus	16,65	E (F)	1		35,42	
5	7 scharf	19,70	K E (B, F)	1		38,83	
4		22,18			3	39,74	
6	2 diffus	26,99		4		45,08	
2		58,10		1		50,28	
1		60,79		5		56,76	
3		66,48		3		64,74	
1		72,02		6		71,90	
3		75,12			1 breit	72,94	
6		80,78		3		81,52	
3		96,35		1	2	83,56	
1		3225,74		1		95,62	
1		32,67			1	3712,86	
1		37,19		5		20,29	
2		41,46		1		23,49	
6		55,69	E (F) 3256,0		2	40,12	
1		56,51		1		41,22	
1		66,15		5	4 breit	49,74	
1		67,60		4		71,07	
3		83,24		6		82,95	
1		3319,39		6	3 breit	87,36	
	1 breit	30,26		1		92,21	
	1	45,05		4		99,55	
	1	54,40		1		3801,81	
1	1	66,93		3		03,93	
2		82,55		3		24,22	
1		86,02		4		28,71	
1		88,09		3		37,60	
	1	90,28		5		41,02	
2		3401,54		1		42,79	
1		32,38		7	4 breit	43,08	
	2	37,53		1		47,87	
2		41,09		1		50,27	
3		72,34		2		63,23	
1		73,75		3		90,46	
2		77,02		5		96,18	
1		98,63		3		3901,68	
3		3504,32		1		07,02	
6		13,12		1		10,11	
1		16,78		3		17,39	
1		22,28		7	3 breit	22,61	E (F)
1		23,98		1		24,61	
2		27,51		2		25,92	
3		45,75	E (F)	4		27,92	

Geißler-rohr-	Funken-	λ	Bemerkungen	Geißler-rohr-	Funken-	λ	Bemerkungen
Spektrum				Spektrum			
I	*I*			*I*	*I*		
6		3929,37		2		4077,05	
7	2 breit	31,26	E (F)	1		79,34	
2		33,48		6		82,54	
	3	33,81			3 breit	82,98	E (F)
1		34,65		6		84,13	
1		36,45		6		88,00	
1		37,95		4		90,02	
1		38,31		1		91,47	
3		43,54		2		96,02	
5	1 breit	45,90		6		4101,49	
6	3 breit	48,72	E (F)	1		02,31	
1		48,92		2		04,39	
1		50,73		5		07,42	
3		53,96		6		11,20	
1		57,72		2		14,31	
3		60,64		7	3 breit	19,83	
1		61,61		3		20,70	
1		64,76		4		23,75	
4		67,82		1		25,32	
	2	68,63		4		28,40	
1		69,70		2		33,78	
1		70,72		3		38,95	
4		82,42		1		40,58	
1		84,96		1		42,35	
1		87,24		2		44,06	
2		4001,24		2		50,85	
6	3	06,31		1		52,00	
5		09,15		7		57,62	
5		10,66		5	2 breit	60,70	
2		15,63		2		62,85	
3		22,32		1		75,18	
2		25,90		1		82,22	
2		26,94		1		84,79	E (F) 4188,00
2		27,20		7		90,35	
6		31,16		2		91,98	
6		32,60		7	3 breit	97,60	E (F)
1		34,49		4		4200,75	
6	1 breit	37,17	E (F)	2		02,39	
2		39,23		2		03,14	
1		40,48		4		05,45	
3		42,49		7	2	08,00	E (F)
1		46,76		5		09,69	
1		47,27		5		14,77	
1		52,78		7		21,20	
4		55,58		1		22,74	
3	3 scharf	57,94		5		25,68	
1		58,69		6	2	26,87	
1		60,08		7	2	28,40	
2		60,84		3		29,49	E (F)
7		62,71		3		34,05	
7	2	65,51	E (F) 4064,55	4		37,53	
1		67,63		7		43,27	
1		68,27		6		49,38	
1		70,90		4		58,39	
2		71,60		4		59,61	

Geißlerrohr- Spektrum *I*	Funken- Spektrum *I*	λ	Bemerkungen
4		4265,15	
3		67,26	
1		76,92	
6	1	78,84	
1		93,38	
1		93,84	
6		97,45	
6	3	99,53	
8		4302,28	
1		10,08	
7		15,89	
2		18,29	
2		21,60	
7		24,13	
1		29,14	
3		31,17	
7	5	36,88	
4		42,65	
1		44,08	
2		46,49	
7	5	52,28	
8		53,05	
1		58,09	
5		59,93	
2		65,58	
5	3	67,11	E (F) 4368,50
7	5	71,41	
2		75,49	
3		77,19	
4		81,29	
1		87,76	
1		88,78	
1		90,08	
4		92,76	
5		94,42	
6		4404,56	
4		08,96	
7		12,28	
7		13,67	
7		21,10	
7		27,41	
8	4 breit	31,76	
3		37,63	
3		40,70	
1		42,39	
1		44,85	
4		47,65	
1		50,83	
3		52,78	
6		56,89	
7		58,76	
5		60,31	
8		61,28	
5		61,93	
7		66,61	E (F)
5		4469,02	
5		71,41	
8	4 breit	74,58	
6		75,68	
2		80,54	
2		82,55	
3		86,40	
3		88,47	
1		90,31	
7		94,57	E (F) 4495,5
3		4500,46	
6		07,90	
6		09,31	
7		16,12	
3		18,42	
3		23,89	
7		28,61	
6		32,37	
2		33,92	
8	3 breit	39,94	E (F)
7		43,74	
7	2 breit	49,22	
3		50,06	
7	2 breit	52,37	
1		55,16	
1		60,25	
1		64,07	
1		67,93	
6		74,15	
4		74,77	
6		80,89	
1		82,48	
7		91,00	
1		96,44	
1		99,43	
7		4602,71	
5	2	07,44	
6		17,27	
7		19,60	
2		21,55	
2 doppelt		25,50	
6		27,78	
7		30,11	
6		32,64	
4		35,15	
3		48,29	
3		56,86	
7		72,67	
1		78,96	
1		82,62	
1		87,67	
3		93,17	
3		4701,45	
7		07,79	
4		11,46	

Geißler-rohr- Spektrum *I*	Funken- Spektrum *I*	λ	Bemerkungen
2		4714,00	
2		20,38	
2		22,62	
2		24,51	
2		26,12	
8		30,90	
1		35,46	
1		37,17	
3		42,40	
6	1 breit	87,27	
6	1 breit	99,65	
6	1	4802,24	
6	1	12,00	
6		46,15	
8	2 breit	88,76	
7		4915,49	
3		32,04	
1		78,93	
9	5	85,62	
1		92,14	
1		94,62	
1		5040,68	
2		43,41	
1		69,12	
3		72,07	
1		78,96	
1		82,83	
1 doppelt, unscharf		92,26	
1		98,92	
1		5100,81	
8	8	05,71	
8	8	07,82	
2		12,47	
1		14,48	
1		21,45	
5		25,15	
1		30,95	
2		32,94	
2		34,87	
2		41,61	
7	7	61,26	
1		76,67	
7		82,32	
1		96,24	
6	1	5205,43	
5		15,59	
6		23,29	
1		24,44	
7	4	31,53	
4		38,69	
5		52,37	
3		83,18	
1		94,42	
2		5302,94	
5		5324,33	
7	8 breit	31,47	
3		38,51	
3		59,82	
3		63,62	
6		85,55	
3		5405,58	
2		08,20	
1		38,92	
3		51,44	
1		53,95	
1		60,80	
2		64,32	
3		68,55	
6		71,95	
2		90,53	
5		91,84	
6	5	97,12	
7	10	98,01	
2		5505,22	
2		27,17	
4		28,58	
3		35,97	
3	2 doppelt	41,76	
3		50,86	
8	10	58,34	
4		65,72	
4		68,42	
1		77,42	
3		84,88	
3		87,87	
3		92,29	
1		5606,22	
10	1	20,86	
1		28,84	
3		30,45	
2		40,01	
4		43,97	
10	10	51,56	
8	1	57,23	
3		59,04	
2		64,82	
1 doppelt		77,45	
3		81,58	
7	1	84,97	
5	1	85,70	
2 doppelt	d	92,29/67	
6	1	5731,98	
5		63,35	
6		83,48	
5		5826,05	
6		38,18	
2		75,56	
1		85,67	
1		5903,6	

Tabelle der Antimonlinien.

I	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen
4	3029,92	K E (B, F)	4	4260,64	
2	40,81	E (F)	6	65,14	E (F)
3	3232,61	K E (B, F)	4	67,32	
4	41,38	E (F)	5	4314,48	E (F) 4314,8
5	67,63	K E (B, F)	2	36,77	
3	3304,03	E (F) 3304,3	3	44,94	
1	33,28	E (F)	6	52,36	E (F)
2	36,96		1	68,50	
1	67,05	E (F)	1	71,30	
3	83,28	K E (B, F)	3	86,63	
4	3473,80		6	4411,57	E (F)
4	98,65	E (F)	3	58,61	
1	3504,42	E (B, F)	2	66,48	
1	59,34	E (F)	1 unscharf	74,44	
5	97,27	E (F) 3597,7	3	94,48	
2	3603,27	E (F) 3303,7	5	4507,00	E (F)
3	30,22	E (F)	4	26,18	
4	38,12	E (B, F)	2	39,84	
1	39,92		1	43,64	
2	83,62		1	52,29	
4	3722,95	K E (B, F)	3	91,91	E (F)
3	38,88	E (F)	1	97,10	
5	3850,24	E (F)	6	99,38	E (F) 4599,7
1	3920,85		5	4622,07	
1	31,97	E (F)	3 doppelt	47,62	E (F)
4	44,16		3	57,96	E (F)
2	48,69		4	79,52	
4	60,61	E (F)	4	93,17	E (F)
5	61,63		6	4711,46	E (F) 4711,9
4	64,82	E (F)	5	35,54	E (F)
3	86,14	E (F)	4	57,94	
1	4006,21		4	65,44	
4	33,71	K E (B, F)	3	84,34	
5	58,00		1	94,62	
1	82,60		2	4849,87	
4	4104,81	E (F)	3	77,32	
2	11,28		2	4948,54	
5	33,78		2	5033,13	
5	40,64	E (F)	1	44,45	
1	45,22		5	5113,98	
1	53,31		5	41,21	
1	58,11		5	66,21	
2	62,86		4	72,36	
2 doppelt	89,$\frac{78}{95}$		6	76,73	
5	95,25	E (F)	1	5239,01	
1	97,45		5	5331,24	
1	4200,59		1	47,26	
6	19,15	E (F)	1	54,33	
4	24,12		5	5381,18	
2	29,01		1	5453,80	
2	43,18		6	5464,06	
4	45,08		4	97,73	

I	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen
4	5558,06		1	5644,54	
7	68,22	K	4	51,39	
1	5608,91		1	60,64	
6	39,87		1 unscharf	5701,53	

Literatur.

Ditte, C. R. **73.** p. 738—742. 1871.

Lockyer, Phil. Mag. (4) **49.** p. 320—326. 1875.

Plücker und Hittorf, Phil. Trans. R. Soc. London **155.** p. 1—29. 1865.

Volpicelli, C. R. **57.** p. 571—574. 1863.

Huntington, Amer. J. (3) **22.** p. 214—217. 1881.

Ciamician, Wien. Sitzber. **77.** II. p. 839—841; **78.** II. 867—890. 1878.

Hartley, Trans. Dubl. Soc. (2) **7.** p. 339—352. 1901; **1.** p. 231—238. 1882.
— Phil. Trans. R. Soc. London **I.** p. 65—75, 325—342. 1884; **185.** p. 161—212. 1894.

Kayser und Runge, Wiedem. Ann. **52.** p. 93—113. 1894.

Gramont, C. R. **134.** p. 1205—1207. 1902.

Exner u. Hascheck, Wellenlängentabellen der Bogenspektren I u. II. 1904.

Exner u. Hascheck, Wellenlängentabellen der Funkenspektren I. u. II. 1902

(Eingegangen am 3. Juli 1906.)

Versuche mit Bromsilberkieselgallerte.

Von Karl Schaum und Eduard Schloemann.

Zu den am meisten umstrittenen Problemen der wissenschaftlichen Photographie gehören die Fragen nach der Natur des latenten Bildes und nach dem Wesen der Solarisation. Während man früher diese Erscheinungen meist an Gelatine-, bzw. Kollodiumemulsionen studiert hat, sind neuerdings[1]) auf Grund der Überlegung, daß die organischen Bindemittel die Erscheinungen wesentlich komplizieren können, Untersuchungen an bindemittelfreien Schichten angestellt worden. Diese Versuche haben u. a. zu der wichtigen Erkenntnis geführt, daß die Solarisation keineswegs, wie von mehreren Forschern angenommen worden ist, auf Gerbung der Gelatine beruht, sondern in einer eigenartigen Veränderung des Bromsilbers selbst ihre Ursache hat. Ob hierbei (wie auch vielleicht bei gewissen Erscheinungen am latenten Bild) die Zusammensetzung der umgebenden Gas-

atmosphäre eine Rolle spielt, soll durch weitere Versuche entschieden werden.

Bekanntlich läßt sich eine primär (d. h. gleich nach der Belichtung) ausfixierte Platte durch silbersalzhaltigen Entwickler hervorrufen, und zwar ist das nach der Fixierung hinterbleibende latente Bild nur unvollkommen oder nur sehr schwer durch Salpetersäure zerstörbar. Es war öfter[2]) die Vermutung ausgesprochen worden, daß diese sehr beständige Substanz des latenten Bildes aus einer organischen Silberverbindung bestehen könne. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir es unternommen, eine Bromsilberemulsion in einem indifferenten anorganischen Bindemittel herzustellen und entsprechenden Versuchen zugrunde zu legen. An bindemittelfreien Schichten läßt sich natürlich diese Frage nicht entscheiden.

Angeregt durch eine Untersuchung von C. A. Lobry de Bruyn,[3]) haben wir die Versuche mit Bromsilberkieselsäureemulsion ausgeführt. Dieser Forscher hat bei seinen Untersuchungen über den physikalischen Zustand in Wasser unlöslicher Substanzen, die in einer gelatinösen Masse gebildet werden, unter anderem eine Bromsilberkieselgallerte auf folgende Weise hergestellt. Zwei Kolben wurden mit je 10 ccm Natriumsilikat ($d = 1{,}09$) + 10 ccm Salpetersäure ($d = 1{,}08$) beschickt; die eine Mischung wurde mit 5 ccm $^1/_{10}n$ Silbernitratlösung und die andere mit 5 ccm $^1/_{10}n$ Kaliumbromidlösung versetzt. Nach dem Mischen beider Teile erhielt Lobry de Bruyn eine weiße milchige Emulsion, die in 2—3 Minuten gelatinierte; ihre Empfindlichkeit soll diejenige einer gereiften Bromsilbergelatine übertroffen haben. Unsere Wiederholung dieses Verfahrens ergab das Resultat, daß in den meisten Fällen die Erstarrung der Kieselsäure früher eintritt, als erwünscht ist, so daß auch bei sehr schnellem Arbeiten die Silberlösung nicht rechtzeitig in die Bromierungsflüssigkeit eingetragen werden kann. Mehrere Platten mit derselben Emulsion hintereinander zu gießen gelang selten. Eine Abänderung des Verfahrens erschien uns um so wünschenswerter, da die nach der Lobry de Bruynschen Angabe hergestellte Emulsion große Mengen von Natriumnitrat enthält, die sich nur schwer entfernen lassen, die Versuchsergebnisse aber modifizieren können.

Herstellung der Bromsilberkieselgallerte. Wir haben es deshalb vorgezogen, die Herstellung der Emulsion mit kolloidaler, durch Dialyse möglichst gut gereinigter Kieselsäurelösung vorzunehmen. Wir stellten uns, da die möglichst von Elektrolyten

befreite Lösung sehr schnell erstarrt, zunächst eine nur annähernd gereinigte Solution als Vorratslösung auf folgendem Wege her. 30 ccm Natriumsilikatlösung ($d = 1{,}30$) und 30 ccm reine konzentrierte Salzsäure wurden je für sich mit 120 ccm destilliertem Wasser verdünnt und die Salzsäure unter Rühren in die Wasserglaslösung gegossen. Das Gemisch wurde in zwei Portionen drei Tage lang der Dialyse in fließendem Wasser unterworfen. Als Dialysator diente ein Becherglas mit abgesprengtem Boden, das durch eine mit Alkohol gereinigte Schweinsblase verschlossen war.

Wird die Dialyse nur so lange fortgesetzt, daß beim Zusatz von Silbernitrat zum Kieselsäuresol noch eine schwache Opaleszenz auftritt, so kann die Lösung mehrere Tage aufbewahrt werden, ohne zu gelatinieren. Zur Herstellung der Bromsilberkieselgallerte wurde ein Teil dieser Vorratslösung einer weiteren Dialyse unterworfen, bis Silbernitrat keine Opaleszenz mehr hervorruft. Eine derart gereinigte Lösung ist jedoch noch keineswegs frei von Elektrolyten; zwar hatte Graham[4]) bei seinen klassischen Untersuchungen über Diffusion, Kristalloide und Kolloide angenommen, daß durch Dialyse ein völlig reines Kieselsäuresol erhalten werden könne; E. Jordis[5]) zeigte jedoch, daß eine quantitative Reinigung des Kieselsäuresols sowie des Gels kaum zu erreichen ist und spricht die Ansicht aus, daß ohne Anwesenheit der „Solbildner" (der zur Herstellung verwendeten Elektrolyte) überhaupt kein Solzustand möglich sei. Die Schutzwirkung von Elektrolyten für den Solzustand war auch Graham schon bekannt; in welcher Weise die von der Kieselsäure hartnäckig festgehaltenen Elektrolytmengen gebunden sind, ist eine viel besprochene Frage; während man früher meist an Absorption bzw. Adsorption dachte, nimmt Jordis an, daß die Kieselsäure entsprechend ihrem „amphoteren" Charakter (gleichzeitige Bildung von $H^{\cdot}$-Ionen und von OH'-Ionen) sowohl Natrium wie auch Chlor gleichzeitig chemisch zu binden vermag.

Die Bereitung der Bromsilberemulsion mit Hilfe des möglichst gereinigten Kieselsäuresols geschah nach folgendem Verfahren:

I	II
35 ccm Kieselsäuresol	35 ccm Kieselsäuresol
5 ccm Bromkalium 1 : 10	2,5 ccm Silbernitrat 1 : 10

Lösung II wird aus einem Tropftrichter unter beständigem Bewegen in Lösung I eingetragen. Es bildet sich eine äußerst feinkörnige Emulsion, die $^1/_2$ Stunde im Dunkeln stehen ge-

lassen, durch Flanell filtriert und dann direkt auf Glasscheiben gegossen wurde. Auf eine Platte 9 : 12 cm wurden 10 ccm der Emulsion verwendet. Das vorhergehende Filtrieren ist notwendig, um grobkörniges (nichtkolloidales) Bromsilber zurückzuhalten, welches sonst bei der Entwicklung Schleier veranlaßt, da ihm ein genügend starker schützender Überzug von Gel fehlt.

Die zu präparierenden Platten befanden sich in lichtdicht verschließbaren Pappschachteln, damit die langsam erstarrende Gallerte in ihnen, ohne transportiert zu werden, gelatinieren kann. Längere Zeit aufbewahrte fast reine Kieselsole gelatinieren nach der Bromsilberfällung meist rasch; frisch bereitete bedürfen, besonders bei tieferer Temperatur des Arbeitsraums, des Animpfens mit Ammoniumkarbonat. Die Erstarrung ist durchschnittlich in 4—6 Stunden beendigt; die Platten werden hierauf zur Entfernung des Kaliumbromidüberschusses so lange gewässert, bis das Waschwasser sich auf Zusatz von Silbernitrat nicht mehr trübt.

Beim Eintrocknen löst sich die Schicht unter teilweisem Brüchigwerden vom Glase ab; ein Überguß von Gelatine hindert nicht das Zerspringen der Schicht. Aus den leider nur sehr knappen Angaben Lobry de Bruyns muß man schließen, daß es diesem Forscher gelungen ist, mit trockener Bromsilberkieselgallerte zu arbeiten. So wünschenswert uns auch die Untersuchung der Empfindlichkeit trockener Schichten erschien, zumal in Hinsicht auf Lobry de Bruyns Angabe, daß seine Bromsilberkieselgallerte eine höhere Empfindlichkeit besessen habe, als gereifte Bromsilbergelatine, so mußten wir doch angesichts zahlreicher ergebnisloser Versuche zur Herstellung trockener Schichten darauf verzichten.

Wir entschlossen uns, mit den gelatinierten ausgewaschenen und noch feuchten Schichten zu arbeiten, was zur Diskussion der Frage nach der Natur des latenten Bildes und der Solarisation ausreicht.

Die Opazität der ausgewaschenen Platten ist geringer wie diejenige feuchter Gelatineplatten niedriger Empfindlichkeit. In durchfallendem Tageslicht betrachtet, zeigen die Schichten im allgemeinen eine bläulichweiße Durchlaßfarbe. Durch andauernde Belichtung mit Tageslicht erhalten sie eine grauschwarze Färbung.

Setzt man die Bromsilberkieselgallerte nach Art der Silberoxydammoniakmethode an, so wird die Emulsion im Tageslicht sehr schnell schwarzviolett. Weitere Untersuchungen mit derartiger Emulsion haben wir nicht ausgeführt, weil die Anwesenheit des

Ammoniaks bei unseren Versuchen unerwünscht war, ferner aber auch in unberechenbarer Weise befördernd auf die Erstarrungsgeschwindigkeit des Sols einwirkt.

Sensitometrie der feuchten Bromsilberkieselgallerte. Die Belichtung der noch feuchten Platten geschah in einem Röhrensensitometer. Da es für sehr viele Versuche wünschenswert war, zwei Platten völlig gleiche Expositionen zu erteilen, haben wir uns ein Doppelröhrensensitometer angefertigt. Zwei Zinkblechdeckel wurden mit je 16 kreisrunden, mit der Bohrmaschine hergestellten Öffnungen versehen. Die Größe der Öffnungen wuchs von Feld zu Feld im Verhältnis $1 : \sqrt{2}$, betrug demnach (in absteigender Reihenfolge) für die 16 Felder in Quadratmillimetern:

181	128	90,5	64,0
45,3	32,0	22,6	16,0
11,3	8,0	5,7	4,0
2,8	2,0	1,4	1,0

Die Durchmesser der einzelnen Löcher konnten auf $\pm$ 0,05 mm genau ausgebohrt werden. Daß korrespondierende Öffnungen höchstens eine Abweichung von $\pm$ 0,025 mm besitzen, wurde bei den größeren Löchern durch Innentaster, bei den kleineren durch extra hergestellte Kaliberbolzen aus Messing kontrolliert. An der Innenseite jedes der Deckel waren den 16 Öffnungen entsprechend 16 Röhren aus mattschwarzem Papier befestigt; diese wurden an ihren unteren Enden durch eine dünne Zinkscheibe, welche 16 gleich große Öffnungen trug, im richtigen Abstand gehalten. Diese beschriebene Vorrichtung läßt sich leicht mit einem lichtdichten Metallkasten und mit dem den Diaphragmen gegenüberliegenden Plattenträger vereinigen.

Zunächst wurde eine Kieselsäureplatte gleichzeitig neben einer $^1/_2$ Stunde in Wasser gequollenen Hauff-Diapositivplatte in unserem Doppelsensitometer exponiert. Belichtet wurde im Abstand 1 m von einem mit mehrfacher Lage Seidenpapier überzogenen Fenster. Bei 3 Sekunden Belichtungsdauer waren nach völlig gleicher Entwicklung beider Schichten das Feld 14 der Gelatineplatte und Feld 3 der Kieselsäureplatte bis zum Schwellenwert belichtet. Die Platten sind in der Weise untersucht worden, daß sie mit der Rückseite auf weißes Papier gelegt und in möglichst senkrechter Richtung betrachtet wurden. Da die Blende des 3. Feldes 45mal größer wie diejenige des Feldes 14 ist, können wir also sagen, daß die feuchte

Hauff-Diapositivplatte 45 mal empfindlicher ist als die feuchte Kieselsäureschicht.

Zur Hervorrufung benutzten wir den von J. M. Eder[6]) angegebenen Normal-Eisen-Oxalat-Entwickler. Bei längerer Entwicklung neigt die Kieselsäureplatte zum Schleiern, besonders der angetrocknete Rand. Da Lobry de Bruyn keine Angaben gemacht hat, in welcher Weise er seine Kieselsäureemulsion belichtete, scheint es uns nicht ausgeschlossen, daß die von ihm gefundene auffallend hohe Empfindlichkeit auf die Neigung der trockenen Schichten zur Schleierbildung zurückzuführen ist.

Bei mikroskopischer Betrachtung erweist sich sowohl das Bromsilber wie auch das Silberkorn im Kieselsäuregel als ein äußerst feines.

Versuche über Solarisation. Die Platten wurden 1 Stunde im Abstand 1 m von dem mit Seidenpapier überzogenen Fenster im Sensitometer belichtet; Feld 1—4 wurden bei dieser Exposition direkt geschwärzt. Nach 8 Minuten langer Behandlung mit dem Eisenentwickler wurde die Hervorrufung wegen Beginns der Schleierbildung unterbrochen. Nach dem Fixieren zeigten Feld 1—4 deutliche Umkehrung gegen den infolge Lichthofbildung etwas geschwärzten Hintergrund; Feld 5—6 erschienen neutral, 7—12 überexponiert und 13—14 normal belichtet; Feld 16 war nicht sichtbar. Diese Ergebnisse bilden einen neuen Beweis dafür, daß die Solarisation nicht auf Gerbung des Bindemittels (eine solche ist bei Kieselgallerte ausgeschlossen), sondern auf eine Veränderung des Bromsilbers selbst zurückzuführen ist. Wir haben ferner festgestellt, daß die Solarisation bei Kieselgallerte in gleicher Weise wie bei Gelatine durch vorhergehende Behandlung mit Oxydationsmitteln,[7]) z. B. mit Salpetersäure ($d = 1,3$) teilweise oder völlig — je nach Einwirkungsdauer — aufgehoben wird, so daß man auf diesem Wege aus Platten, die weit ins Gebiet der direkten Schwärzung hinein belichtet waren, normale Negative erhalten kann.

Versuche über sekundäre Entwicklung und über die Natur des latenten Bildes. Die im Röhrensensitometer 1 Stunde in 1 m Abstand vom Fenster belichteten Platten wurden sofort nach der Exposition in Natriumthiosulfat 1 : 5 fixiert; das gebildete Photobromid verschwand völlig; die Platten wurden alsdann nach $^1/_2$stündigem Wässern in Silbernitrat-Metol-Entwickler hervorgerufen. Nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden zeigten sich die ersten Bildspuren, nach 2 Stunden war die Entwicklung beendet; die Felder 1—12 waren geschwärzt, darunter die ersten 4 recht kräftig.

Nunmehr wurden von gleichzeitig exponierten Plattenpaaren je eine Platte nach primärer Fixierung direkt, die andere nach vorhergehender Behandlung mit Salpetersäure verschiedener Konzentration sekundär entwickelt. Vor dem Salpetersäurebad müssen die Platten gründlich 2—3 Stunden ausgewaschen werden, weil etwa zurückbleibendes Thiosulfat sonst beim Säurezusatz Schwefel in der Schicht abscheidet. Nach 2stündiger sekundärer Entwicklung zeigten

die ohne Säurebad behandelten Platten im Mittel 11 Felder,
die 1 Stde. mit HNO_3 ($d = 1,2$) „ „ „ „ 9 „
„ 1 „ „ HNO_3 ($d = 1,3$) „ „ „ „ 6 „

Die Schwärzung war bei den in Salpetersäure gebadeten Platten erheblich geringer, als bei den anderen.

J. M. Eder[8]) ist bei seiner ausführlichen Untersuchung über die „Natur des latenten Lichtbildes" zu der Ansicht gelangt, daß die latente Bildsubstanz zum Teil aus Subbromiden von verschiedener Beständigkeit gegen Thiosulfat und gegen Salpetersäure bestehe. Wie schon oben angedeutet wurde, hat man den gegen HNO_3 widerstandsfähigen Teil des nach primärer Fixierung hinterbleibenden entwicklungsfähigen Bildes öfter durch die Entstehung einer organischen Silberverbindung erklären wollen. Nun erscheint bei unseren Versuchen die Bildung einer Verbindung zwischen Silber und Bindemittel (Kieselsäuregel) ausgeschlossen,[9]) so daß für die Bromsilberkieselgallerte die Edersche Erklärung ohne Frage zutrifft; nach diesem Befund liegt aber keine Veranlassung mehr vor, bei Gelatine- oder Kollodiumemulsionen eine andere Interpretation der Beständigkeit eines Teils des latenten Bildes zu geben.

Anmerkungen.

1) Karl Schaum, Bericht über den V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin, Juni 1903. Bd. **IV.** S. 344—346. — Karl Schaum und Wilhelm Braun, diese Zeitschr. **I.** 377—383. 1903. — Hermann Weiß, Zeitschr. f. physikal. Chem. **54.** 305—352. 1905.

2) Zuerst wohl von Hardwich; vgl. J. Sterry, Eders Jahrb. 1899. 289.

3) Rec. trav. chim. Pays-Bas et Belgique **19.** 236. 1900.

4) Lieb. Ann. **121.** 1—77. 1862.

5) Zeitschr. f. Elektrochem. **11.** 288; 835. 1905.

6) Vgl. Handbuch der Photographie, III. Teil. (5. Aufl.) 1903. S. 213.

7) Vgl. J. M. Eder, Handb. d. Photogr., III. Teil. (5. Aufl.) 1903. S. 827.

8) Sitzungsber. k. Akad. Wien. **114.** IIa. Juli 1905; diese Zeitschr. **III.** 329 bis 353. 1905.

9) Karl Schaum hatte (Phys. Zeitschr. **II.** 552. 1901) die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß das Bindemittel an denjenigen Stellen, an denen das belichtete Bromsilber sich befunden hat, durch Einwirkung von Halogen, von Zersetzungsprodukten des Entwicklers bzw. des Thiosulfats derart verändert werden könne, daß es dort die Silberabscheidung aus dem Entwickler zu begünstigen vermöge. Diese Interpretation erscheint bei den Kieselsäureschichten ebenfalls sehr wenig wahrscheinlich.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 29. Juli 1906.)

Ein Meßmikroskop für Negative.

Von F. Löwe.

Mitteilung aus Carl Zeiß' optischer Werkstätte, Jena.

(Mit 2 Figuren.)

Bei der Ausmessung von Photographien physikalischer Erscheinungen, wie Spektren, Interferenzfiguren, ist häufig die Genauigkeit von 1—2 μ, die der Abbesche Komparator liefert, nicht erforderlich oder infolge der Beschaffenheit des Negativs nicht erreichbar. Andererseits ist durch Auflegen der Platte auf eine Glasteilung und Schätzen der Zehntelintervalle eine bis auf 0,01 mm genaue Messung selbst mit einer Lupe schwierig. Hier soll das Meßmikroskop für Negative (Fig. 1) eintreten. Es ist zur Messung von Längen bis zu 20 mm mit einer Genauigkeit von 0,01 mm bestimmt und zunächst für Platten 6×9 cm oder $6^1/_2 \times 9$ cm eingerichtet; es kann aber auch für andere Formate verwendbar gemacht werden.

Die Messung gründet sich auf die Verschiebung eines schwachen Mikroskops, das nacheinander auf die Enden der zu messenden Strecke eingestellt wird, in einer Schlittenführung mittels einer Schraube von genau 1 mm Steigung. Die Schraube wird durch ein Handrädchen *R* gedreht, mit dem eine in 100 Teile geteilte Trommel *T* fest verbunden ist; ein Intervall der Trommelteilung entspricht also einer Verschiebung des Mikroskopes um 0,01 mm. Die ganzen Umdrehungen der Schraube, also die ganzen Millimeter, werden an einer auf einem Backen der Schlittenführung befestigten

Millimeterteilung S abgelesen. Dieses Oberteil des Mikroskops ist mittels eines Zapfens Z in einer massiven Hülle H befestigt.

Der Unterbau des Mikroskops trägt einen festen Tisch Q, der ein zentrales Loch von etwa 3 cm Durchmesser hat. Unter diesem ist der bewegliche Beleuchtungsspiegel angebracht. Der Tisch ist an seiner rechten und linken Seitenfläche so bearbeitet, daß diese einem metallenen auf der Tischfläche gleitenden Rahmen PP als

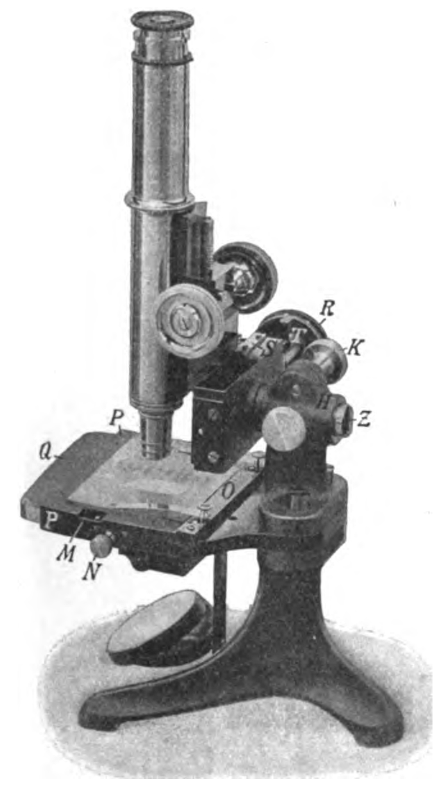


Fig. 1.

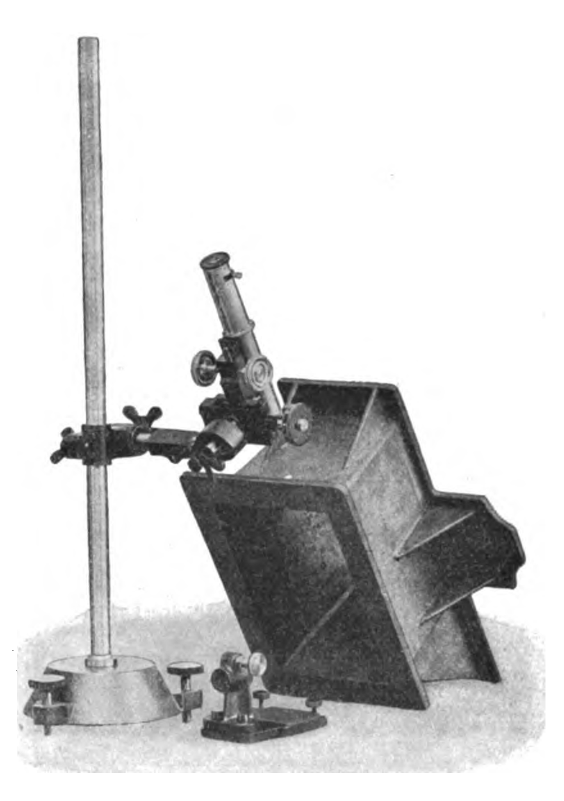


Fig. 2.

Führung dienen. Auf dem Rahmen wird die zu messende Platte mit zwei Federn festgehalten, nachdem sie an die als Anlage dienende Millimeterteilung O angeschoben ist. Der Rahmen kann so senkrecht zur Schlittenführung verschoben werden und wird mittels der Schraube N festgeklemmt. Durch diese Verschiebung des Rahmens wird z. B. der Vergleich gleicher Bezirke in übereinander liegenden Spektren wesentlich erleichtert. Außer dieser Millimeterteilung ist noch eine zweite (M) dazu senkrecht *auf der*

Tischfläche selbst angebracht, die durch ein in den Rahmen eingebrochenes Fenster mit Index abgelesen wird. Beide Teilungen zusammen dienen als Koordinaten für das Wiederauffinden einer Stelle auf der Platte.

Das soeben beschriebene Oberteil kann nach Lösen der Schraube K aus der Hülse H herausgezogen werden. Diese Einrichtung ist getroffen worden, damit man das Mikroskopoberteil nach Bedarf an einem Laboratoriumsstativ (s. Fig. 2) anbringen oder mit seinem Zapfen in einen Reiter unserer optischen Bank stecken kann, kurz, damit man es im Laboratorium für allgemeinere Zwecke verwenden kann.

(Eingegangen am 31. Juli 1906.)

Referate.

Neue Bücher.

H. A. Lorentz. Lehrbuch der Physik. Zum Gebrauche bei akademischen Vorlesungen. Aus dem Holländischen übersetzt von G. Siebert. Erster Band. Leipzig 1906. Joh. Ambr. Barth.

Die Übersetzung des Lehrbuchs der Physik des berühmten holländischen Physikers H. A. Lorentz, die von G. Siebert vorgenommen ist, wird in Deutschland allseitig mit Dank und Freude begrüßt werden. Wie jede Arbeit von H. A. Lorentz, so ist auch diese Darstellung der Elementarphysik, wenn in ihr auch nur Bekanntes gegeben wird, im hohen Grade originell und interessant.

Nach dem Vorwort ist dieses Lehrbuch den Bedürfnissen der Studierenden der Medizin angepaßt; was darüber hinausgeht, ist durch kleineren Druck von dem übrigen unterschieden. Bei Durchsicht des Buches wird man überrascht sein von der Fülle der Kenntnisse in Physik, die hier von den Medizinern verlangt werden und wohl über das hinausgehen, was in Deutschland von einem Mediziner erwartet wird. Auch die Einteilung des Stoffes ist von der in ähnlichen Lehrbüchern üblichen eine wesentlich abweichende. In dem vorliegenden ersten Bande wird zunächst eine verhältnismäßig recht umfangreiche mathematische Einleitung gegeben (62 Seiten), wobei auch kurz eine Erklärung des Begriffs und der Berechnung sowie der Anwendung von Differentialquotient und Integral geboten wird (nicht in kleinerem Druck!).

Die folgenden acht Kapitel enthalten dann ungefähr dasjenige, was in andern Lehrbüchern als Mechanik und Wärme bezeichnet wird. Es ist charakteristisch, daß diese Unterscheidung in diesem Buche keineswegs streng durchgeführt wird. So enthält z. B. schon das zweite Kapitel mit der Überschrift „Arbeit und Energie“ bereits die Ausdehnung

des Prinzips der Erhaltung der Energie auf die Wärme als Energieform, wobei natürlich Begriffe wie Temperatur, Wärmemenge, spezifische Wärme u. ä. schon eingehend erörtert werden, die man sonst erst beim Kapitel „Wärme“ zu finden gewohnt ist. Das dritte Kapitel bringt dann erst die Mechanik starrer Körper, wobei aber am Schlusse schon Beispiele aus der Lehre vom Magnetismus gebracht werden, z. B. das Coulombsche Gesetz und das erdmagnetische Feld.

Namentlich in den drei letzten Abschnitten, die im wesentlichen der Wärmelehre gewidmet sind, wird erheblich mehr gebracht als in den üblichen Lehrbüchern. Nicht nur, daß der Carnotsche Kreisprozeß und die zu seinem Verständnis nötigen Begriffe eingehend besprochen werden, es wird besonders auch der Begriff der „freien Energie“ eingeführt und an zahlreichen Beispielen erläutert (und zwar im Haupttext, nicht etwa nur in dem kleingedruckten Nebentext).

Die eigenartige Anordnung des Stoffes tritt sehr deutlich in diesen letzten Kapiteln entgegen. So werden im siebenten Kapitel, „Eigenschaften fester Körper“, die elastischen Eigenschaften und gleich darauf die thermische Ausdehnung besprochen; im achten Kapitel ebenso bei Flüssigkeiten.

Das letzte Kapitel bringt vieles, was in Deutschland wohl selten von einem Mediziner verlangt werden dürfte, z. B. die Formel $\frac{dp}{d\vartheta} = I.\frac{r}{\vartheta(v_1 - v_2)}$, „freie Energie der Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper“, Einfluß der Krümmung einer Flüssigkeitsoberfläche auf die Dampfspannung.

Die Darstellung ist stets klar und äußerst originell und interessant, so daß auch der Fachmann das Buch mit Interesse lesen wird. Es ist wohl vergleichbar mit den Vorlesungen von Helmholtz, in denen ja auch bereits bekanntes oft von einem ganz eigenartigen originellen Standpunkt, mit Ausblicken auf andere Gebiete, Andeutungen auf Verallgemeinerungen usw. gebracht wird. Man darf mit Spannung dem Erscheinen des zweiten Bandes entgegensehen. F. A. Schulze.

Kongresse und Ausstellungen.

The Royal Photographic Society of Great Britain. 51. Jahresausstellung unter dem Patronat des Königs und der Königin.

20. September bis 27. Oktober 1906,
New Gallery, 121 Regent Street, London W.

Prospekte über die Ausstellung, welche u. a. auch die wissenschaftliche Photographie umfaßt, sowie Anmeldeformulare können von der Redaktion dieser Zeitschrift bezogen werden.

2e Exposition des Arts et Industries de la Photographie en 1907 sous les auspices de la Chambre Syndicale des Fabricants et Négociants de la Photographie. Président: Vallois. Adr.: 54, rue Etienne Marcel, Paris.

Die „Allgemeine Photographische Ausstellung Berlin 1906" ist im Preußischen Abgeordnetenhaus am 15. Juli eröffnet worden. Die Ausstellung wird veranstaltet von dem „Verein zur Förderung der Photographie E. V." (begründet 1869 von H. W. Vogel). Vorsitzender: Rittmeister a. D. Kiesling.

Mitteilungen aus der Technik.

A. und L. Lumière, Lyon. Prospekt über neue Auskopier- und Entwicklungspapiere „Takis".

Arno Haak, Glastechnische Werkstätte, Jena. Illustrierte Preisliste.

Louis Müller-Unkel, Braunschweig. Illustrierte Liste über Geißler-, Braun- und Röntgenröhren, lichtelektrische Apparate etc.

E. Mauck & Co., Berlin SW 47. Prospekt über Ernemann- und Goerzapparate.

The Foote Mineral Company. 1317 Arch St. Philadelphia, Pa., U.S.A. Katalog über Mineralien.

Leppin & Masche, Berlin SO. Prospekt über physikalische und chemische Schulapparate. — Berichte über Apparate und Anlagen.

Spinder & Hoyer, Göttingen. Preisliste XIII über Mikroskope.

Dr. Siebert & Kühn, Cassel. Preisverzeichnis über Thermometer, thermelektrische und optische Pyrometer etc.

Gebr. Muencke, Berlin NW 6. Nachträge zum Hauptkatalog über chemische Apparate u. a.

Dr. R. Krügener, Frankfurt a. M. Mitteilung über Sektorenverschlüsse. — Prospekt und Katalog über die Minimum-Delta-Kameras.

Am 5. Juli verschied zu Berlin ganz unerwartet

Paul Drude.

Mit ihm ist ein Mensch von edelstem Charakter und ein Forscher von höchster Begabung dahingegangen, der durch seine Arbeiten die theoretische wie die experimentelle Physik aufs erfolgreichste gefördert hat und durch seine Werke unser aller Lehrmeister geworden ist. Seiner Mitarbeit durfte sich auch unsere Zeitschrift erfreuen.

Ehre sei seinem Andenken!

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 7.

Über die angebliche Verschiebung der Funkenlinien.

Von Christian Keller.

(Mit 3 Figuren.)

I. Geschichtlicher Rückblick.

Die Astrophysik setzt bei der Bestimmung der Geschwindigkeit der Fixsterne voraus, daß die Spektrallinien konstante Wellenlänge haben. Da diese Bestimmungen keinen Wert haben, wenn sich die Voraussetzung als irrig erweist, ist es immer das Bestreben der Spektroskopiker gewesen, über die Frage, ob Verschiebungen der Spektrallinien vorkommen, Klarheit zu schaffen. Dabei hat sich ergeben, daß die Bogenlinien konstant sind, wenn der Bogen unter Atmosphärendruck erzeugt wird, und daß sie nur dann verschoben sind, wenn der Bogen unter mehreren Atmosphären brennt. Während also in bezug auf die Bogenlinien die Forschung zu einem abschließenden Resultate gelangt ist, ist die Frage, ob die Funkenlinien dasselbe Verhalten zeigen, bis heute noch nicht entschieden. Immer wieder ist die Behauptung aufgestellt worden, die Wellenlängen der Funkenlinien seien variabel, freilich nicht, ohne daß dieser Behauptung auch widersprochen worden wäre.

Die ersten, welche die Veränderlichkeit der Wellenlängen der Linien im Funkenspektrum behaupten, sind Exner und Haschek;[1]) sie glauben des öftern die Erfahrung gemacht zu haben, daß dieselben verschoben seien. Sie nehmen an, daß diese Verschiebung analog sei der durch Druck im Bogen hervorgerufenen, und glauben aus den Verschiebungen den Druck, der im Funken herrsche, berechnen zu können. So finden sie, daß der Druck in der Funkenbahn etwa 14 Atmosphären betrage.

Eder und Valenta wenden sich in einer Abhandlung:[2]) „Über das Funkenspektrum des Ca und Li, seine Verbreiterungs- und Umkehrungserscheinungen" gegen die Behauptung von Exner und Haschek, daß die umgekehrten Linien des Funkens mit denselben,

aber nicht umgekehrten Linien des Funkens nicht koinzidierten. Die Autoren besprechen eingehend die Verbreiterungs- und Umkehrungserscheinungen und zeigen an der Hand ausgezeichneter Photographien,[3]) auf denen die umgekehrten und nicht umgekehrten Ca-Linien unmittelbar übereinander stehen, daß die von Exner und Haschek behauptete Linienverschiebung nur in einer falschen Deutung der einseitigen Verbreiterung der Linien bestehe.

Mittlerweile hatten Haschek und Mache[4]) den Versuch gemacht, den Druck im Funken experimentell zu bestimmen. Die Werte, die sie gefunden hatten, stimmten mit den früher berechneten nicht überein, waren vielmehr beträchtlich größer. Hieraus zog Haschek den Schluß,[5]) daß der Druck die Spektrallinien im Funken anders beeinflusse wie im Bogen. Um diesen Schluß zu prüfen, schlägt Haschek ein Verfahren ein, das höchst „bedenklich" erscheint.[6]) Er vergleicht die von ihm und Exner bestimmten Wellenlängen einer Reihe von Funkenlinien verschiedener Elemente mit den Wellenlängen, welche Rowland für dieselben Linien im Bogen gefunden hatte. Dabei ergeben sich für die Funkenlinien im allgemeinen größere Werte, also eine Verschiebung nach Rot. Wäre die Verschiebung durch Druck hervorgebracht — und das nimmt Haschek an — und die Wirkung des Druckes im Funken analog der im Bogen, so hätten, da die Spektra nahezu unter gleichen Bedingungen erzeugt waren, wenigstens für dasselbe Element die berechneten Drucke gleich sein müssen. Das war nun aber keineswegs der Fall, und außerdem ergab sich, daß Linien, die unter demselben Druck im Bogen gleiche Verschiebungen haben, Verschiebungen im Funken zeigen, die sich verhalten wie 1 : 2 und umgekehrt. Haschek sieht in allem eine Bestätigung seiner Vermutung und will nun nach Bedingungen suchen, die eine Verschiebung der Funkenlinien hervorbringen. So stellt er zunächst Untersuchungen an, ob die Dichte des vorhandenen Dampfes eine Verschiebung hervorbringen könne, und in der Tat, Haschek findet, daß der Partialdruck einen Einfluß auf die Wellenlänge hat, daß mit wachsender Dichte ein Wachsen der Verschiebung stattfindet; und zwar konstatiert Haschek das nicht bloß beim Funken, sondern auch beim Bogen. Nun ist aber durch Kayser[7]) und Humphreys und Mohler[8]) experimentell zweifellos festgestellt, daß durch die Dichte des leuchtenden Dampfes im Bogen eine Verschiebung nicht hervorgerufen wird. Schon deshalb kann man Hascheks Beobachtungen nicht gerade mit großem Vertrauen auf-

nehmen, wenn man sie nicht überhaupt als Selbsttäuschung ansehen muß.

Aus den experimentellen Untersuchungen von Haschek und Mache[9]) hatte sich ergeben, daß der Druck in der Funkenbahn sich änderte, je nach der Beschaffenheit der Elektroden, je nach Natur und Druck des umgebenden Gases und der eingeschalteten Kapazität. Alle diese Bedingungen müssen, so schließt Haschek, nun auch eine Änderung der Wellenlänge hervorbringen.

Mohler will gefunden haben,[10]) daß bei einem durch einen Induktionsapparat erzeugten Funken die Verschiebungen kleiner seien, als bei einem durch Hochspannungstransformator erzeugten. Daraus sollte sich dann ergeben, daß die Verschiebung abhängig sei von der bei der Erzeugung des Funkens verwandten Energie. Haschek findet, daß bei einem Induktorium mit Hammerunterbrecher die Verschiebungen größer seien, als bei einem solchen mit Wehnelt-Unterbrecher, und daß bei ersterem die Verschiebungen nahezu die gleichen seien wie beim Hochspannungstransformator. Da man sich bei Haschek nirgends des Verdachtes entschlagen kann, daß er unsymmetrische Verbreiterung als Verschiebung mißt und die Messungen Mohlers auch keineswegs einwandfrei sind,[11]) so können alle diese Resultate nicht überzeugen.

Bei einer späteren Untersuchung[12]) glaubt Haschek gefunden zu haben, daß die Zn-Linien $\lambda = 3282$, 3302, 4680, 4722 im Funken um 0,03 bis 0,16 A.E. gegen die entsprechenden Bogenlinien verschoben seien.

Gegen diese Beobachtung wenden sich nun wieder Eder und Valenta.[13]) Sie erzeugen die Funken durch ein Induktorium mit Hammerunterbrecher und suchen die Expositionsdauer auf das Minimum zu beschränken, damit die Intensitätsmaxima bei den Spektrallinien deutlich hervortreten sollten. Die Autoren nehmen Legierungen von Zn und Pb von verschiedenprozentiger Zusammensetzung und studierten wieder den Einfluß des Partialdruckes auf die Linien. Sie weisen darauf hin, daß bei einer Legierung mit geringem Zn-Gehalt die Funkenlinien scharf erscheinen; wenn der Zn-Gehalt größer wird, werden die Linien immer mehr verbreitert, und es sei, so heißt es, selbstverständlich, daß, wenn man jedesmal die Mitte der verbreiterten Linie messen würde, man Verschiebungen bekomme, die mit wachsendem Zn-Gehalt, also mit wachsendem Partialdruck, größer würden. Sie finden nicht bloß bei allen Legierungen, sondern auch bei reinem Zn völlige Koinzidenz

der Bogen- und Funkenlinien. Diese Arbeit zeigt von neuem, daß Haschek einseitige Verbreiterung als Verschiebung mißt.

Inzwischen waren nun an der Yerkes-Sternwarte die Resultate Hascheks geprüft worden von John und Kent.[14]) Man hatte Bogen- und Funkenlinien auf dieselbe Platte photographiert und gefunden, daß Verschiebungen der Funkenlinien tatsächlich vorhanden seien, daß sie aber für Ti — man wählte dieses Metall zur Untersuchung, weil Haschek für eine große Anzahl von Ti-Linien Verschiebungen angegeben hatte bis zu 0,1 A.E. — bedeutend kleiner seien, als Haschek behauptet hatte, und 0,036 A.E. nicht überstiegen.

Kent widmet dem Gegenstand weitere Aufmerksamkeit und stellt eine größere Untersuchung[15]) an über die Bedingungen, welche die Verschiebungen herbeiführen und ändern sollen. Er arbeitet mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 10 Fuß Krümmungsradius und 15000 Linien per inch. Die Funken werden durch Hochspannungsstrom erzeugt und gehen über zwischen Stücken von „Titancarbid“ (85% Ti, 15% C). Das Ergebnis seiner Untersuchungen glaubt Kent dahin zusammenfassen zu können: Daß es Verschiebungen gebe — sie betrugen im Maximum ungefähr 0,06 A.E. —, sei über jeden Zweifel bewiesen; bei wachsender Kapazität, Einschaltung einer zweiten Funkenstrecke oder eines Widerstandes in den primären Stromkreis nehme die Verschiebung zu — freilich nicht unbegrenzt —, Selbstinduktion und Widerstaud im sekundären Stromkreis könnten die Verschiebung aufheben. Außerdem werde dieselbe eine andere, je nach der Stelle der Funkenstrecke, welche das Gitter belichtet; ein auf die Funkenstrecke gerichteter starker Luftstrom soll sie vergrößern.

Im Gegensatz zu Kent findet dann Middlekauf,[16]) daß Kapazität und Selbstinduktion nicht die von Kent behauptete Wirkung hervorbrächten. Middlekauf arbeitet mit einem Gitter von $21\frac{1}{2}$ Fuß Krümmungsradius und 20000 Linien per inch.; auch er erzeugt die Funken durch Hochspannungstransformator, photographiert Bogen und Funken bei Einschaltung von großer Kapazität und den Funken für sich mit und ohne Zwischenschaltung von Selbstinduktion auf dieselbe Platte und findet weder in dem einen noch im andern Falle eine Verschiebung. Der Autor betont, daß er nur Platten gemessen, die kurze Zeit exponiert waren und das Maximum der Intensität deutlich erkennen ließen. Hauptsächlich hat er sich mit Fe beschäftigt, aber auch die Versuche Kents mit Ti wiederholt und auch hier keine Verschiebung gefunden.

Kent hatte schon eine neue Untersuchung aufgenommen,[17]) um zu genauen und abschließenden Resultaten zu kommen. Hierbei steht ihm ein Gitter von 21 Fuß Krümmungsradius und 15000 Linien per inch. zur Verfügung, er benutzt dieses Mal nur die zweite Ordnung — bei der ersten Untersuchung hatte er in der ersten Ordnung photographiert. Die Erzeugungsweise des Funkens ist dieselbe wie früher. Die Stromquelle für den Bogen bildet Wechselstrom von 12 Ampère. Gestützt auf eine Reihe von Versuchen, die unter Aufwand enormer Mittel ausgeführt wurden, findet Kent die Resultate seiner früheren Arbeit „qualitativ und bis zu gewissem Grade auch quantitativ“ bestätigt. Er faßt die Ergebnisse dieser Untersuchung in folgende Sätze zusammen: Unter gewissen Bedingungen, nämlich wenn in den sekundären Stromkreis keine Selbstinduktion und kein Widerstand eingeschaltet ist, große Kapazität oder eine lange zweite Funkenstrecke zwischengeschaltet ist, die Elektroden einen großen Prozentgehalt von Metall enthalten, der Teil des Funkens, der nahe den Elektroden liegt, das Spektrum liefert, so sind die Wellenlängen entsprechender Linien im Funken größer als im Bogen. Wenn die zur Erzeugung des Funkens verwandte Energie wächst, werden die Unterschiede größer; die Wirkung des Luftstromes auf die Funkenstrecke ist dieselbe wie früher. Den Einfluß der einzelnen Bedingungen hat Kent an den Ti-Linien $\lambda = 3913$ und 3900 studiert; er stellt bei denselben Verschiebungen fest bis zu 0,038 A.E., bei Zn bis zu 0,102 A.E., bei Eisen ergeben sich weit geringere Verschiebungen, „but they are nevertheless present“. Das reiche Beobachtungs- und Zahlenmaterial, welches Kent anführt, wirkt bestechend; aber bei genauerer Prüfung erweisen sich auch seine Beobachtungen nicht als einwandsfrei [18]) und vermögen, wie wir später sehen werden, von der Existenz der Linienverschiebungen nicht zu überzeugen. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes erschien es wünschenswert, daß die Versuche wiederholt würden. Dieser Arbeit habe ich mich denn auf eine Anregung von Herrn Prof. Kayser hin unterzogen.

Meine Aufgabe war es also zunächst, Funken- und Bogenspektrum bei den Elementen miteinander zu vergleichen, bei welchen Kent Verschiebungen gefunden hat: Titan, Eisen, Zink. Ich wandte naturgemäß den Linien meine besondere Aufmerksamkeit zu, für welche nach Kent die Verschiebungen am größten sein sollen. Dabei konnte ich dann gleichzeitig die Resultate von Eder und Valenta und Middlekauf prüfen. Ferner habe ich noch einige

andere Elemente in den Kreis meiner Untersuchung gezogen: Blei, Zinn, Kadmium, Aluminium — Elemente, von denen feststeht, daß ihre Spektrallinien bei größerem Druck im Bogen sich leicht verschieben —, weil eben die Ansicht nahe liegt, daß ihre Funkenlinien auch leichter zu einer Verschiebung hinneigen.

II. Experimentelle Ausführung.

Wenn es sich wie im vorliegenden Falle um die Konstatierung kleiner Verschiebungen handelt von einigen Tausendstel einer Angström-Einheit, so sind für die experimentelle Ausführung drei Umstände besonders zu beachten.

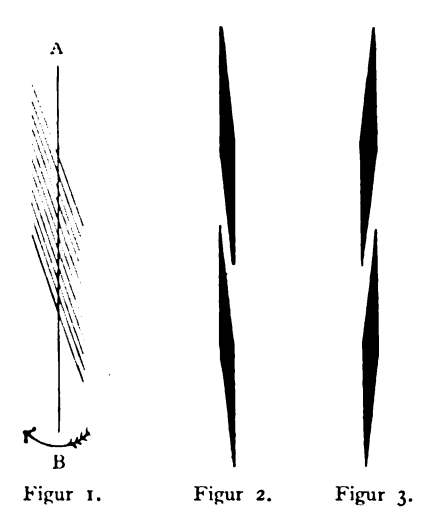
1. Um mechanische Verschiebungen zu vermeiden, müssen die zu vergleichenden Spektra gleichzeitig photographiert werden. Da der Bogen kürzere Expositionszeit erfordert, wird seine Aufnahme während der Aufnahme des Funkens, in der Mitte derselben, zu erfolgen haben.

2. Die Linien müssen, namentlich bei unscharfen oder einseitig verbreiterten Linien, in möglichst scharfe Spitzen auslaufen, da diese dem Intensitätsmaximum entsprechen. Die Spitzen müssen sich zugekehrt sein und möglichst nahe aneinander kommen. Diese Bedingungen lassen sich durch die Eigenschaft des Konkavgitters, astigmatische Bilder zu liefern, leicht erfüllen. Blendet man bei der Belichtung etwa die Hälfte des Spaltes ab, so erstreckt sich auf der Photographie die Linie auch auf den der abgeblendeten Hälfte entsprechenden Teil und verläuft mit abnehmender Intensität in eine feine Spitze. Das habe ich in folgender Weise benutzt. Der Funken wurde dicht vor dem Spalt erzeugt, und zwar meist am untern Rande des Spaltes, so daß die Elektroden horizontal einander gegenüberstanden. Wegen des Astigmatismus liefert er nicht punktförmige Spektrallinien, sondern solche, die in eine Spitze auslaufen. Dicht hinter dem Funken wurde eine Blende angebracht, welche das von dem weiter entfernt aufgestellten Bogen kommende, mit einer Linse auf den Spalt projizierte Licht zum Teil abblendete. Durch höhere oder tiefere Einstellung der Blende ließ es sich erreichen, daß die Spektrallinien in der gewünschten Weise übereinanderfielen. Dabei machte sich manchmal ein Umstand störend bemerkbar: Ich wählte mit Absicht keine gar zu spitz auslaufenden Elektroden beim Funken; da nun bei solchen die Funkenbahn nicht dieselbe bleibt, der Funken an verschiedenen Stellen über-

geht, so fielen hier und da die Spitzen der Spektrallinien eben aufeinander. Wenn dann die Blende nur ein wenig höher eingestellt wurde — bei unveränderter Stellung der Elektroden —, so fielen die Spitzen wieder zu weit auseinander, um einen Vergleich der Stellung der Spektrallinien noch zu ermöglichen. Wo solche Linien, die sich mit den äußersten Spitzen deckten, gemessen wurden, habe ich mit besonderer Sorgfalt darauf geachtet, daß nicht der gemeinsame Teil bei der Messung berücksichtigt wurde. Bei der so gegebenen Anordnung ließ sich auch am besten die unter 1 aufgestellte Forderung erfüllen, ohne daß an der ganzen Aufstellung auch nur etwas geändert zu werden brauchte. Vielleicht ein Umstand aber könnte sie als zur Nachprüfung der von Kent gewonnenen Resultate ungeeignet erscheinen lassen. Nach ihm sollten die Verschiebungen dann am größten sein, wenn der den Elektroden zunächst liegende Teil das Gitter belichtet. Projiziert man nun den Funken mit einer Linse auf den Spalt, so läßt sich diese Bedingung mit größerer Genauigkeit oder doch wenigstens bequemer erreichen, als wenn der Funken unmittelbar vor dem Spalt übergeht, zumal wenn die Funkenstrecke sehr kurz ist. Wenn man dann aber den Spalt selbst durch eine Glas- bezw. Quarzplatte schützt — ich habe nur solche Aufnahmen bei der Messung berücksichtigt, bei welchen diese Anordnung getroffen war —, so kann man mit der Funkenstrecke beliebig nahe an die Glasplatte herangehen und auch jetzt das Gitter durch bestimmte Teile der Funkenstrecke belichten. Ich suchte es dann natürlich so einzurichten, daß Licht von den Elektroden auf das Gitter fiel. Zudem zeigte sich schon bald, daß bei der für den Funken angewandten Expositionszeit nur die Linien stärkster Intensität auf der Platte zu sehen waren, wenn die Mitte der Funkenstrecke gerade vor dem Spalte stand. Sobald ich also auch Linien geringerer Intensität auf der Platte hatte, konnte ich gewiß sein, daß Licht von dem an einer Elektrode gelegenen Teil der Funkenstrecke auf das Gitter gefallen war.

3. Als dritter und vielleicht wichtigster Punkt kommt die absolute Parallelität des Spaltes und der Gitterfurchen in Betracht. Da jeder Punkt des Spaltes durch das Gitter als Linie dargestellt wird, ist jede Spektrallinie durch die Übereinanderlagerung aller dieser Einzellinien gebildet. In Figur 1 ist eine Spektrallinie dargestellt, die in dieser Weise entstanden ist, für den Fall, daß Furchen und Spalt nicht parallel stehen. Dreht man den Spalt in

der Richtung des Pfeils, so dreht sich jede Partiallinie um ihren Mittelpunkt, und schließlich, wenn Spalt und Gitterfurchen parallel stehen, fallen sie in eine Richtung, etwa *AB*, zusammen. Dabei zeigt sich, daß die Spitzen der Linie bei schlechter Justierung nicht den Spitzen bei vollkommener Parallelität von Furchen und Spalt entspricht. Wenn man nun bei schlechter Justierung zwei Linien entwirft durch die obere und untere Hälfte, indem man die Mitte das Spaltes verdeckt, so erhält man etwa das Bild 2. Drehen wir jetzt den Spalt nach der entgegengesetzten Seite über die richtige Stellung hinaus, so ergibt sich etwa Bild 3. In beiden Fällen sind



Figur 1. Figur 2. Figur 3.

In den Figuren ist die Wirkung, einer besseren Anschauung halber, stark übertrieben gezeichnet.

also die einander zugekehrten Spitzen gegeneinander verschoben, und zwar für die beiden Stellungen des Spaltes nach entgegengesetzten Seiten. Nehmen wir nun an, in Figur 2 sei die obere Linie eine solche des Funkens, die untere eine solche des Bogens, links liege Rot, rechts Violett, so erschiene die Funkenlinie gegen die Bogenlinie nach rechts, also nach Violett verschoben. Erzeugt man jetzt die Funkenlinie unten, die Bogenlinie oben, so scheint erstere nach Rot verschoben zu sein. Aus diesen Erörterungen geht hervor, wie wichtig es ist, genau darauf zu achten, daß Furchen und Spalt genau parallel stehen, wenn man wirkliche Verschiebungen konstatieren will. Wenn nun der Spalt nur mehr wenig von der parallelen Lage abweicht, so kann man das an den Spektrallinien

selbst nur schwer oder garnicht erkennen, besonders wenn die Linien an sich unscharf oder einseitig verbreitert sind. Dann kann man sich von dem Vorhandensein von Torsion nur so überzeugen, daß man die Mitte des Spaltes verdeckt und nun durch dieselbe Lichtquelle zwei Linien übereinander erzeugt. Fallen die Spitzen genau übereinander, so ist die richtige Stellung erreicht; wenn nicht, muß man den Spalt in entsprechender Richtung drehen, bis die Spitzen übereinander liegen. So also hatte man eine Methode,[19]) den Spalt genau den Furchen parallel zu justieren. In den meisten Fällen wird man ja damit rechnen können, daß die richtige Einstellung erreicht ist, wenn die Bogenlinien auf den Platten recht scharf aussehen; daß man sich dabei aber täuschen, daß auch dann noch Torsion vorhanden sein kann, wenn die Linien schon recht scharf erscheinen, werde ich unten an einem Beispiel zeigen.

Bei allen meinen Aufnahmen habe ich mich eines Rowlandschen Konkavgitters von 6,6 m Krümmungsradius und 16000 Linien per inch. bedient, und zwar habe ich wie Kent in II. Ordnung photographiert. Die Aufstellung des Gitters[20]) ist so stabil, daß eine Erschütterung durch vorüberrasselnde Wagen usw. als ausgeschlossen betrachtet werden darf.

Als Stromquelle diente zur Erzeugung des Bogens der Gleichstrom einer Akkumulatorenbatterie. Die Stromstärke betrug durchschnittlich 10 Ampère. Beim Funken wurden nur solche Verhältnisse gewählt, die für Verschiebungen möglichst günstig sein sollten: Große Energie, große Kapazität, kleiner Widerstand und keine Selbstinduktion im sekundären Stromkreis. So diente zur Erzeugung des Funkens der Sekundärstrom eines von Klingelfuß erbauten großen Induktionsapparates, der bei einer Stromstärke von 16 Ampère im Primärstrom Funken von etwa 90 cm Länge liefert. Um in der Wirkung einem durch Hochspannungstransformator erzeugten Funken nahe zu kommen, wurde als Primärstrom Wechselstrom angewandt, der bei einer Wechselzahl von 33 pro Sek. 5 Ampère Stromstärke hat. In den sekundären Stromkreis waren 12 Leidener Flaschen eingeschaltet mit je 0,0027 Mikrofarads, so daß ich also mit einer Kapazität von 0,030 Mikrof. arbeitete. Die Entladung wurde dadurch so stark kondensiert, daß bei einem Elektrodenabstand von etwa $1^1/_2$ mm eben noch Funken übergingen. Der Leitungsdraht im sekundären Stromkreis ist Kupferdraht von $1^1/_2$ mm Dicke, bietet also einen äußerst geringen Widerstand dar. Die Elektroden bestanden — abgesehen von etwaigen Verunreinigungen — aus

reinem Metall, so daß die Dichte des leuchtenden Dampfes möglichst groß sein mußte. Die Expositionszeiten waren kurz, sie variierten je nach dem Spektralbezirk und den einzelnen Metallen beim Bogen zwischen $^1/_2$ und $1^1/_2$ Minuten, beim Funken zwischen 5 und 15 Minuten. Die benutzten Platten waren die Schleußnerschen Gelatine-Emulsionsplatten; zum Entwickeln wurde Glycin-Entwickler, zum Fixieren Natriumthiosulfatlösung verwandt.

Mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln glaubte ich im Sinne Hascheks und Kents die Bedingungen für Verschiebungen so günstig wie möglich gestaltet zu haben und hoffen zu dürfen, bei den Linien wenigstens Verschiebungen zu finden, für die jene eine große Veränderlichkeit der Wellenlängen beobachtet haben wollen.

III. Meßmethode.

Zur Messung bediente ich mich der nach Angaben von H. Kayser[21]) konstruierten Teilmaschine. Ich brachte die Platte so auf den Schlitten unter das Mikroskop, daß das Gesichtsfeld zur Hälfte von den Bogen-, zur Hälfte von den Funkenlinien ausgefüllt wurde. Dann verdeckte ich die Funkenlinien mit einem Streifen Papier und suchte die Fäden parallel den Bogenlinien zu stellen; die Einstellung mußte naturgemäß sehr sorgfältig sein; ich wählte zur Einstellung immer recht scharfe Bogenlinien und überzeugte mich jedesmal durch mehrmaliges Hin- und Herbewegen des Schlittens, das Linien und Fäden genau parallel waren. Dann stellte ich auf die Linie, die ich gerade messen wollte, abwechselnd von rechts und links ein, je 4 bis 6 mal, immer die Stellungen des Mikrometerkopfes markierend. Dann stellte ich auf dieselbe Linie im Funkenspektrum, abwechselnd von rechts und links kommend, je 4 bis 6 mal ein, indem ich dabei die Bogenlinie verdeckte. Bei diesen Einstellungen benutzte ich ein Fadenpaar, wenn beide Linien einfach waren, einen einzelnen Faden, wenn sie beide umgekehrt oder die eine umgekehrt, die andere einfach war. Aus den einzelnen Einstellungen wurde ein Mittelwert für die Stellung jeder der beiden Linien gefunden, die ich also miteinander vergleichen konnte. Dann veränderte ich die Lage der Platte, und von neuem wurden dieselben Einstellungen gemacht wie vorhin. Bei jeder Linie habe ich so durchschnittlich 4 voneinander unabhängige Messungen gemacht und jedesmal die Differenz der Einstellungen bestimmt. Verschiebungen mußten sich dadurch kundgeben, daß zwischen den

Einstellungen der Bogenlinien und denen der entsprechenden Funkenlinien bezw. ihren Mittelwerten Differenzen auftraten, die oberhalb der Fehlergrenze lagen; sollten die Linien koinzidieren, so durften die Mittelwerte nur um Größen voneinander abweichen, die innerhalb der Fehlergrenze lagen. Diese beträgt im vorliegenden Falle wenige Tausendstel einer Angström-Einheit. In den Tabellen finden sich unter $\Delta\lambda$ in einer ersten Kolonne die sich ergebenden Unterschiede der Mittelwerte der Einzeleinstellungen, also die Verschiebungen der Funkenlinien gegen die Bogenlinien, in einer zweiten die Mittelwerte dieser Einzelwerte, in einer dritten endlich sind Messungen Kents angeführt. Dabei sind die Verschiebungen in Tausendstel A. E. angegeben.

IV. Resultate.

Auf keiner Platte und bei keiner Linie habe ich eine Verschiebung konstatieren können. Wenn ich die Linien durch eine Lupe betrachte, so scheinen die Spitzen genau übereinander zu liegen. Die Messung ergibt in keinem Falle eine Verschiebung, die nicht innerhalb der Fehlergrenze läge. Zudem sind die gemessenen Differenzen teils positiv, teils negativ, d. h. die scheinbaren Verschiebungen liegen bald nach Rot, bald nach Violett, sind also nur Messungsfehler. Ich möchte aber betonen, daß ich bei einseitig verbreiterten Linien, insofern die Spitzen nicht genügend scharf waren, mit besonderer Sorgfalt auf das Intensitätsmaximum eingestellt habe. Die Linien, für welche Kent Verschiebungen angibt, habe ich alle gemessen, soweit sie bei meinen Aufnahmen im Bogen und Funken gemeinsam sind. Außerdem habe ich noch einige Linien verglichen, welche Kent nicht berücksichtigt hat. Bei den übrigen Elementen habe ich mich mit einer Auswahl von Linien begnügt und nur solche gemessen, die nicht durch Unschärfe ein genaues Einstellen unmöglich machten. Die Wellenlängen sind angenähert nach den Tabellen von Exner und Haschek bestimmt.

Bedeutung der Abkürzungen.

e = einfach, u = umgekehrt, s = scharf, z = ziemlich, unsch. = unscharf, v = verbreitert, v. n. r. (v) unsymmetrisch nach Rot, (Violett) verbreitert. s. v. symmetrisch verbreitert.

\+ bedeutet Verschiebung der Funkenlinie nach Rot, — solche nach Violett.

1. Titan.

Wellenlänge λ =	Charakteristik der Bogenlinien	Charakteristik der Funkenlinien	$\Delta\lambda$ Eigene Messung I	$\Delta\lambda$ Eigene Messung II	Kents Messung
4848,62	e. s.	unsch.	+ 6 + 5 − 2 − 1	+ 2,0	+ 15
4844,13	e. s.	unsch.	− 7 − 6 0 − 8	− 5,2	+ 15
4836,25	e. s.	unsch.	+ 5 − 7 − 2 + 2	− 5,0	+ 36
4822,15	e. s.	e. z. s.	+ 5 − 7 + 3 + 4	+ 1,2	
4549,79	e. s.	v. n. r.	+ 2 − 7 − 3 − 3	− 2,7	+ 20
4544,88	e. s.	e. s.	0 − 1 0 + 2	+ 0,2	
4534,15	e. s.	v. n. r.	− 1 + 1 − 4 − 3	− 1,7	+ 7
4533,42	u.	e. s.	0 + 2 0 − 3	− 0,2	+ 13
4468,65	e. s.	v. n. r.	− 4 + 2 + 3 − 1	0	+ 8
4443,97	**e. s.**	**v. n. v.!**	**0** **0** **+ 6**	**+ 2,0**	**− 2!**
4395,20	e. s.	s. v.	+ 1 0 + 3 − 9	− 1,2	

Wellenlänge $\lambda =$	Charakteristik der Bogenlinien	Charakteristik der Funkenlinien	$\Delta\lambda$ Eigene Messung I	$\Delta\lambda$ Eigene Messung II	Kents Messung
4337,48	e. s.	e. s.	+ 2 − 1 + 3 + 3	+ 1,7	
4313,12	e. s.	e. s.	+ 5 − 5 + 3 0	+ 0,7	
3992,55	u.	e. s.	0 0 − 2 + 7	+ 1,2	
3987,75	u.	e. s.	+ 1 − 3 − 2 0	− 1,0	
3982,63	e. s.	e. s.	+ 2 + 8 0 0	+ 2,5	
3958,39	e. s.	e. s.	− 1 + 3 + 2 − 2	+ 0.5	
3956,50	e. s.	u.	0 − 1 − 2 + 1	− 0,5	
3948,87	e. s.	e. s.	− 4 − 1 0 0	− 1,2	
3913,58	e. s.	v. n. r.	a) − 1 0 − 3 − 7	− 2,7	17—36
			b) 0 − 4 − 1 + 1	− 1,0	
3904,99	e. s.	e. s.	0 − 3 − 2 0	− 1,2	
3900,68	e. s.	v. n. r.	a) − 4 − 4 0 − 3	− 2,7	19—38

Wellenlänge λ =	Charakteristik der		$\Delta \lambda$ Eigene Messung		Kents Messung
	Bogenlinien	Funkenlinien	I	II	
3900,68	e. s.	v. n. r.	b) − 1 − 1 + 4 − 2 + 1	+ 0,2	
3234,68	u.	u.	− 2 + 2 + 2 + 1	+ 1,7	
3235,0 3236,28	u.	u.	+ 1 − 1 0 0	0	1
3237,5 3236,71	u.	u.	0 + 2 + 2 − 1	+ 1,7	0
3242,15	u.	u.	+ 2 − 2 + 1	+ 0,3	

Als Elektroden benutzte ich Metallstückchen, die nach Moissan im Kohlebogen geschmolzen und von Schuchardt in Görlitz geliefert waren. Die Linien λ 3900 und 3913 habe ich auf zwei verschiedenen Platten gemessen, bei denen beim Funken die Expositionszeit das eine Mal 12, das andere Mal 7 Minuten betrug. Die Messungen b beziehen sich auf die kürzer exponierte Platte, die Messungen a auf die länger exponierte. Die Linien λ = 3236,28 und 3236,71 scheinen identisch zu sein mit den Linien λ 3236 und 3237, die Kent angenähert angibt.

2. Zink.

Wellenlänge λ =	Charakteristik der		$\Delta \lambda$ Eigene Messung		Kents Messung
	Bogenlinien	Funkenlinien	I	II	
4722,26	e. s. v.	v. n. r.	0 + 1 + 3 + 2	+ 1,5	
4680,38	e. s. v.	v. n. r.	+ 2 − 5 + 1 + 2	0	

Wellenlänge $\lambda =$	Charakteristik der Bogenlinien	Charakteristik der Funkenlinien	$\Delta\lambda$ Eigene Messung I	$\Delta\lambda$ Eigene Messung II	Kents Messung
3075,99	u.	e. s.	− 1	+ 0,4	
			− 2		
			0		
			+ 3		
			+ 3		
3072,19	e. s v.	v. n. r.	+ 3	− 0,2	
			− 3		
			+ 1		
			− 2		
3035,93	e. s. v.	v. n. r.	+ 3	+ 0,8	
			+ 1		
			0		
			0		
			0		

Die Linien $\lambda = 3075$, 3072 und 3035 sind in der dritten Ordnung gemessen. Alle Linien sind mit Ausnahme von $\lambda = 3075$ im Funken unsymmetrisch nach rot verbreitert. Bei der Linie $\lambda = 3035$ ist auf einer Platte besonders deutlich zu sehen, wie die Spitze der symmetrisch verbreiterten Bogenlinie auf den Rand der unsymmetrisch verbreiterten Funkenlinie fällt. Es ist also klar, daß hier der Rand der Funkenlinie der Mitte der Bogenlinie entspricht. Dasselbe tritt bei allen Linien hervor, wenn auch nicht so deutlich wie bei λ 3035. Auf den Platten sind eine Reihe scharfer Bogenlinien vorhanden, ein Umstand, der mir gerade hier bei der Messung besonders zustatten kam, indem ich die Parallelität zwischen Fäden und Linien sehr genau erreichen und entsprechende Resultate bekommen konnte. Auf die stark verbreiterte Linie λ 4722, die nach Violett hin nicht einen so scharfen Rand hat wie die übrigen Linien, habe ich mittelst eines weiteren Fadenpaares einstellen müssen, um das Maximum der Intensität deutlich erkennen zu können. Die Linie λ 4810, für welche Kent Verschiebungen bis zu 0,102 A. E. gefunden haben will, ist im Funken und im Bogen umgekehrt. Aber im Funken ist die Umkehr, entsprechend der unsymmetrischen Verbreiterung, ebenfalls unsymmetrisch; der Rand nach Violett hin fehlt völlig, an der Stelle, wo wir bei einer gewöhnlichen Umkehrung den hellen Streifen haben, ist hier eine schwache Schattierung, von der sich der Rand nach Rot hin deutlich abhebt. Faßt man diesen Rand als das Intensitätsmaximum auf einer nach beiden Seiten verbreiterten Linie, so kann man nur zu leicht die Auffassung einer Verschiebung gewinnen. Messen läßt

sich an solchen Linien aber nichts, weil eben die Einstellung auf die Funkenlinie eine willkürliche werden müßte. Da aber, unter der Lupe gesehen, die Mitte der symmetrisch umgekehrten Bogenlinie mit dem der wirklichen Wellenlänge entsprechenden, schwach schattierten Teil der Funkenlinie zusammenfällt, kann auch hier von einer Verschiebung nicht die Rede sein.

3. Eisen.

Wellenlänge $\lambda =$	Charakteristik der		$\Delta\lambda$ Eigene Messung		Kents Messung
	Bogenlinien	Funkenlinien	I	II	
3899,89	u.	u.	− 4 0 − 2 + 1	− 1,2	
3898,16	u.	u.	− 2 0 − 1 + 2	− 0,2	
3841,19	u.	e. s.	0 0 − 1 + 4	+ 0,7	+ 8
3840,58	u.	e. s.	0 − 2 0 0	− 0,5	+ 2
3834,37	u.	e. s.	+ 5 − 1 0 − 2	+ 0,7	+ 7
3827,96	u.	e. s.	0 − 1 + 2 + 4	+ 1,2	+ 6
3815,97	u.	e. s.	+ 2 + 2 + 3 − 3	+ 1	+ 10
3799,68	e. s.	e. s.	− 4 + 3 0 + 2	+ 0,2	+ 3
3795,13	e. s.	e. s.	+ 1 − 2 − 3 + 1	− 0,7	+ 3

Wellenlänge $\lambda =$	Charakteristik der		$\Delta\lambda$		
	Bogenlinien	Funkenlinien	Eigene Messung I	II	Kents Messung
3767,34	u.	e. s.	+ 1 + 1 0 0	+ 0,5	+ 5
3763,93	u.	e. s.	− 1 0 + 1 0	0	+ 6
3758,36	u.	e. s.	+ 6 0 0 + 1	+ 1,7	+ 5

Die gefundenen Werte dürften wohl geeignet sein, die Behauptung Middlekaufs voll und ganz zu rechtfertigen, daß Kapazität keine Verschiebung hervorbringt. Ich möchte hier hervorheben, daß auch die Funkenlinien des Eisens im allgemeinen sehr scharf sind, schärfer als es die Funkenlinien sonst wohl sind.

4. Blei.

Wellenlänge $\lambda =$	Charakteristik der		$\Delta\lambda$	
	Bogenlinien	Funkenlinien	I	II
4058,00	u.	e. s.	− 2 + 5 0 − 4	− 2
3639,72	u.	u.	− 2 0 + 2 − 2	− 0,5
3672,95	u.	u.	0 0 + 3 0	+ 0,7
3740,20	u.	e. s.	− 1 0 0 0	− 0,2

5. Zinn.

Wellenlänge λ =	Charakteristik der		Δλ	
	Bogenlinien	Funkenlinien	I	II
3330,80	u.	e. s.	+ 1 − 2 − 5 0	− 1,5
3262,50	u.	e. s.	− 1 − 2 + 3 + 4	+ 1,0
3034,25	u.	e. s.	+ 5 − 4 + 2 + 3	+ 1,5
3009,33	u.	e. s.	+ 7 − 2 − 3 + 5	+ 1,7

Bei den Zinnlinien ist unter der Lupe besonders gut zu sehen, daß die Spitzen der Funkenlinien in die Mitte der umgekehrten Bogenlinien hineinfallen, also offenbar keine Verschiebung vorhanden ist, wie ja die Messung bestätigt.

6. Kadmium.

Wellenlänge λ =	Charakteristik der		Δλ	
	Bogenlinien	Funkenlinien	I	II
3610,72	u.	u.	0 0 − 4 + 1	− 0,7
3466,37	u.	u.	0 − 3 − 3 + 5	− 0,2
3403,86	u.	u.	− 1 0 − 2 + 1	− 0,5

Die nicht umgekehrten Cd-Linien sind alle sehr unscharf; aus diesem Grunde habe ich die auf meinen Platten vorhandenen Linien λ 3613 und 3467, die auch bei den Spektren gemeinsam sind, nicht gemessen.

7. Aluminium.

Wellenlänge $\lambda =$	Charakteristik der Bogenlinien	Charakteristik der Funkenlinien	$\Delta\lambda$ I	$\Delta\lambda$ II
3092,89	unsymmetrisch doppelt umgekehrt	unsymmetrisch doppelt umgekehrt	− 5 + 2 + 1 0 − 6	2

Die unsymmetrische Umkehrung der Al-Linie zeigt sich hier im Funken und Bogen dadurch an, daß die dunkle Linie in der hellen Mitte nach Rot hin liegt. Die beiden Linien gehen haarscharf ineinander über. Die Linie 3082,30 ist im Bogen auch unsymmetrisch umgekehrt, dagegen im Funken symmetrisch, und dieser Umstand könnte uns bei oberflächlicher Betrachtung eine Verschiebung vortäuschen, wenn uns nicht die Erscheinung bei der benachbarten Linie zur Vorsicht bei der Beurteilung mahnte.

V. Prüfung der Resultate Kents.

Bevor ich eine Verallgemeinerung der gewonnenen Ergebnisse vornehmen darf, werde ich die mit ihnen im Widerspruch stehenden Beobachtungen Kents zu prüfen und zu untersuchen haben, ob und inwieweit sich dieselben auf Irrtümer des Autors gründen können. Auf die Beobachtungen Hascheks brauche ich deshalb nicht einzugehen, weil einerseits Kent nachgewiesen, daß die Verschiebungen keinesfalls so groß sind, wie jener behauptet, anderseits Haschek schon durch Eder und Valenta, Kayser und Humphreys und Mohler widerlegt sein dürfte. Sicher aber muß man Hascheks Resultate als auf Selbsttäuschung beruhend ansehen, wenn sich dies von den Beobachtungen Kents erweist.

Bei meiner Prüfung der von Kent gewonnenen Resultate kann ich mich im wesentlichen an die Einwände halten, welche von Kayser[22]) erhoben worden sind. Ich habe sie nur weiter zu begründen und im einzelnen auf ihre Berechtigung zu prüfen.

Kayser wirft zuerst die Frage auf, ob nicht ein Teil der Resultate auf unzureichende Justierung zurückzuführen sei. Kent sagt nämlich, daß er Spalt und Gitterfurchen durch ein Lot parallel gestellt habe. Er photographiert bei seinen Aufnahmen zuerst den Bogen, dann den Funken, dann wieder den Bogen, und zwar an

derselben Stelle wie zuerst, und findet dann, daß die Bogenlinie im allgemeinen unscharf sei. Unscharf erscheinen die Bogenlinien auch, wenn Gitterfurchen und Spalt nicht genau parallel stehen. Bei den Funkenlinien macht sich ein solcher Einfluß der Torsion weniger bemerkbar, weil sie ja an und für sich unschärfer sind. Weiter oben habe ich eingehend darüber gesprochen, wie durch mangelhafte Justierung sehr leicht eine Verschiebung vorgetäuscht werden kann. In der Tat habe ich einmal bei meinen Aufnahmen Verschiebungen erhalten, welche nur so hervorgerufen sein konnten. Für den größten Teil der Ti-Linien und die Zn-Linien hatte ich schon die Koinzidenz von Funken- und Bogenlinien bekommen; dann hatte ich für den Spektralbezirk λ 3200—3800 bereits so weit justiert, daß die Bogenlinien des Eisens scharf waren und ohne weiteres nicht mehr auf das Vorhandensein von Torsion schließen ließen. Nun machte ich eine Aufnahme von Blei, Bogen- und Funkenspektrum auf dieselbe Platte und sah unter der Lupe deutlich alle Funkenlinien nach Rot verschoben. Angesichts der schon gewonnenen Ergebnisse war dieses Resultat natürlich auffallend. Um mich darüber zu vergewissern, ob ich es mit einer wirklichen Verschiebung zu tun hätte, belichtete ich im Gegensatz zu der zuerst angewandten Anordnung den unteren Teil des Spaltes durch den Funken, den oberen durch den Bogen und erhielt jetzt eine Verschiebung der Funkenlinien nach Violett. Die Justierung konnte also noch nicht vollkommen sein. Ich vollführte eine kleine Drehung des Spaltes und machte jetzt eine Aufnahme des Eisenbogens, indem ich die Mitte des Spaltes verdeckte; die einander zugekehrten Spitzen der in der Mitte getrennten Linien standen genau übereinander, Torsion war also nicht mehr vorhanden. Als jetzt wieder eine Blei-Aufnahme gemacht wurde, war die Verschiebung völlig verschwunden. Nach Kents Ausführungen dürfte es höchst unwahrscheinlich sein, daß er eine genaue Parallelstellung von Spalt und Furchen erreicht hat — darauf deuten ja schon die unscharfen Bogenlinien hin. Mit Sicherheit kann man es natürlich nicht behaupten, weil die Kopien seiner Aufnahmen uns hier im Stiche lassen. Jedenfalls besteht der begründete Verdacht, daß die Justierung Kents nicht hinreichend genau ist.

Aber auch wenn dieses Bedenken nicht bestände, so lassen sich außerdem eine Reihe von Gesichtspunkten finden, die es höchst zweifelhaft erscheinen lassen, ob Kent seine Photographien richtig deutet. Zunächst wäre zu konstatieren, daß die bei der ersten

Arbeit gefundenen Verschiebungen beträchtlich größer sind als bei der zweiten. Hier ergibt sich im Maximum für λ 3900 : $\Delta\lambda$ = 0,038 A. E., dort $\Delta\lambda$ = 0,58 A. E. Doch könnte das ja dadurch bedingt sein, daß Kent im zweiten Falle genauer mißt. Aber sehen wir zu, was es für Linien sind, für welche Kent Verschiebungen findet. In den allermeisten Fällen sind es einseitig verbreiterte Linien. Als einzige Ausnahme kann ich die Ti-Linie $\lambda \doteq 4533$ finden, die auf meinen Aufnahmen scharf erscheint, während die daneben liegende λ 4534 einseitig verbreitert ist. Die von Kent gefundene Verschiebung ist bei der scharfen Linie größer als bei der verbreiterten. Aber das ist nur eine Ausnahme und ich urteile nur nach meinen Aufnahmen. Höchst seltsam ist es, daß Kent bei nach Violett verbreiterten Linien auch eine Verschiebung nach Violett findet. λ = 4443 ist eine solche nach Violett verbreiterte Linie. Die in der ersten Arbeit für sie gefundenen Verschiebungen sind: — 0,015 und — 0,029; in der zweiten sind sie als wesentlich kleiner angegeben, aber als „Mittel zweier Messungen" ergibt sich auch hier — 0,005 A. E. Und mit solchen Größen glaubt ja Kent bei Eisen noch Verschiebungen nachweisen zu können. Also, so scheint doch zu folgen, einseitig nach Rot verbreiterte Funkenlinien sind nach Rot, einseitig nach Violett verbreiterte Linien sind nach Violett verschoben. Daß Kent die unsymmetrische Verbreiterung nicht erkannt haben soll, liegt mir fern zu behaupten, bezeichnet er doch die Linien λ 3900 und 3913 ausdrücklich als „enhanced, diffuse and unsymmetrical broadened". Ob er aber in allen Fällen richtig deutet, erscheint mir zweifelhaft. Und da ist es besonders ein Umstand, der Mißtrauen hervorrufen muß, der, daß er bei Zn für λ 4810 einmal eine Verschiebung von 0,1 A. E. findet. Ich habe die Linie oben genau charakterisiert, so wie sie sich auf meinen Platten darbietet. Kayser sagt,[23]) daß er bei Mg und Ca in Fällen, wo solche unsymmetrische Umkehr aufgetreten sei, den Rand als Intensitätsmaximum irrtümlicherweise gemessen und Unterschiede gegen die Messungen Rowlands bekommen habe, welche über 0,1 A. E. hinausgingen. Danach scheint es sehr wahrscheinlich, daß Kent im vorliegenden Fall auch den Rand mißt, wenigstens ist es sehr auffällig, daß es gerade eine Linie von dem beschriebenen Aussehen ist, welche diese große Verschiebung haben soll.

Gehen wir nunmehr auf die Bedingungen ein, welche einen Einfluß auf die Verschiebungen haben sollen. Da wird zunächst behauptet, daß die Verschiebung wachse mit der bei der Erzeugung

des Funkens verbrauchten Energie. Die Zahlen, die Kent anführt, um diese Behauptung zu stützen, sind aber nichts weniger als beweisend. Als Mittel der Verschiebungen findet er bei drei Versuchen, bei welchen unter sonst gleichen Bedingungen — nach der Haupttabelle zu schließen — 180, 388, 928 Watt verbraucht werden: $\Delta \lambda$ = 0,023; 0,037; 0,033 A. E. Dazu bemerkt er selbst: „It may be remarked that set 3 shows less shifts than set 2; but the difference is very small and moreover the disruptiveness in the later case may have been greater." Darauf erwidert Kayser: Man müsse bei 3 eine Verschiebung von 50 bis 60 Tausendstel einer A. E. annehmen, die Abweichung sei also keineswegs so gering und durch Einführung der „disruptiveness" verlören alle bis dahin ausgesprochenen Regeln ihren Boden. In der Tat ist ja durch die „disruptiveness", von denen wir nicht wissen, was sie sind und wie sie wirken sollen, gar nichts erklärt. Der Widerspruch läßt sich nicht wegdiskutieren und nicht durch Einführung neuer Worte aufklären.

Weiter soll dann die Verschiebung wachsen mit der Größe der Kapazität, der Einschaltung einer Funkenstrecke und deren Länge, abnehmen, wenn man Selbstinduktion oder einen Widerstand in den sekundären Stromkreis einschaltet. Die ersten Bedingungen bringen, das steht fest, eine Vergrößerung der unsymmetrischen Verbreiterung hervor, die letzteren, welche die Verschiebungen verringern sollen, machen, das ist ebenso bekannt, die Linien scharf. Wendet also Kent Bedingungen an, welche die Linie verbreitern, so findet er Verschiebungen; arbeitet er unter Bedingungen, welche die Linien ohne die Verbreiterungserscheinungen zeigen, so findet er keine oder kleinere Verschiebungen. Nun wäre es ja immerhin denkbar, daß die Strombedingungen in solcher Weise auf die Verschiebungen wirkten, aber was auch gegen diese Resultate wieder mißtrauisch macht, ist, daß Kent auch einen Einfluß der Dichte, des Partialdruckes, konstatiert haben will. Unter sonst nahezu gleichen Bedingungen findet er bei Titankarbid von der Zusammensetzung 85 % Ti, 15 % C Verschiebungen bis zu 0,020 A. E., bei einer Legierung von 20 % Ti und 80 % Fe nur solche bis zu 0,002 A. E., also Koinzidenz. Im ersten Falle ist die Linie wieder als „diffus", im letzten als scharf bezeichnet. Wiederum verweise ich hier auf die Untersuchungen von Eder und Valenta, Kayser und Humphreys und Mohler. Und wenn die Behauptung Kents richtig wäre, so hätte ich schon deshalb Verschiebungen

bekommen müssen, weil meine Elektroden aus reinem Metall bestanden, die Dichte des leuchtenden Dampfes also so groß wie möglich war. Wenn irgendwo, so scheint mir hier ein Irrtum vorzuliegen.

Nun wird behauptet, daß Linien, die im Funken und Bogen umgekehrt seien, nicht verschoben erschienen. Sollte das nicht daran liegen, daß man bei solchen Linien nicht im Zweifel sein kann, wo man einstellen muß, wenigstens nicht, wenn die Umkehrung symmetrisch ist? Und daß Kent bei Fe keine so großen Verschiebungen findet, ließ sich dadurch erklären, daß auch die Fe-Linien im Funken scharf sind und keine Verbreiterung zeigen.

Gegenüber Eder und Valenta und Middlekauf wendet Kent ein, daß sie den mittleren Teil des Funkens photographiert und vielleicht deshalb keine Verschiebung bekommen hätten. Da ich nun das Spektrum der an den Elektroden liegenden Teile entworfen und auch keine Verschiebung habe konstatieren können, dürfte dieser Einwand nicht durchschlagend sein. Außerdem sucht Kent die Resultate jener Forscher dadurch zu erklären, daß er annimmt, sie hätten in den Leitungsdrähten im sekundären Stromkreis einen zu großen Widerstand gehabt. Aber als Wirkung eines solchen wird doch auch von Kent angeführt, daß die Funkenlinie scharf wird. Eder und Valenta sowohl wie Middlekauf sprechen aber fortwährend von einseitig verbreiterten Linien. Jedenfalls kann also der Widerstand in ihrer Leitung nicht so groß gewesen sein als der, durch welchen Kent seine Verschiebungen aufgehoben findet.

So komme ich zu dem Schlusse, daß weder durch die Beobachtungen Hascheks noch durch die Kents die Existenz von Linienverschiebungen im Funkenspektrum nachgewiesen ist, daß dagegen das von Eder und Valenta und Middlekauf gewonnene Resultat, wonach Bogen- und Funkenlinie koinzidieren, sich bestätigt hat. Da nun außerdem jetzt feststehen dürfte, daß auch bei den Elementen, deren Spektrallinien im Bogen durch Druck leicht beeinflußt werden, die Funkenlinien nicht verschoben sind, so darf es allgemein als erwiesen gelten, daß die Wellenlängen der Spektrallinien im Funken ebenso als konstant angesehen werden können, wenn der Funken bei Atmosphärendruck erzeugt wird, wie die der Linien im Bogenspektrum.

Die vorliegende Arbeit verdankt ihre Entstehung einer Anregung von Herrn Prof. Kayser. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Herrn Lehrer für das Interesse, mit dem er den Fortgang der Arbeit begleitet, und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir durch Rat und Tat angedeihen ließ, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Über die ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Wien. Ber. **106.** IIa. 1127—1150.

2) Wien. Denkschrift 1898.

3) auch Kayser, Handbuch der Spektroskopie. II. Tafel III.

4) Wien. Ber. 1898 und Astrophysikal Journal **9.** 347.

5) Wien. Ber. **110.** IIa. 866—871: Spektroskopische Studien.

6) Kayser, Handbuch der Spektroskopie. II. § 218.

7) Handbuch der Spektroskopie. II. § 218.

8) Astrophys. Journ. **3.** 114—137.

9) loc. cit.

10) Astrophys. Journ. **10.** 202: The pressure in the spark.

11) Handbuch der Spektroskopie. II. § 217.

12) Wien. Ber. **111.** IIa. 232.

13) Wien. Ber. **112.** IIa; Astrophys. Journ. **19.**

14) Astrophys. Journ. **14.** 201.

15) Astrophys. Journ. **17.** 286: The effect of circuit conditions upon the wavelength of the spark lines.

16) Astrophys. Journ. **21.** 1905: The effect of capacity and self induction upon the wavelengths in the spark spektrum.

17) Proc. of the American Acad. of A. and Sc. **XLI.** 1905: The relative positions of the arc and spark lines of the spectra of Ti, Fe, Zn.

18) Zeitschr. f. wiss. Phot. **III.** Heft 8: Die Veränderlichkeit der Wellenlängen im Funkenspektrum, von H. Kayser.

19) Handbuch der Spektroskopie. I. 478.

20) Zeitschr. f. wiss. Phot. **I.** 325: Über die Kruppsche Gitteraufstellung, von H. Konen.

21) Handbuch der Spektroskopie. I. § 567.

22) loc. cit.

23) Handbuch der Spektroskopie. II. § 261.

(Eingegangen am 31. Juli 1906.)

Die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1905.[1]

Strahlung.

A. Temperaturstrahlung.

1. Schwarzer Körper aus Iridium.[2]

Um die Schmelzpunkte der Platinmetalle auf optischem Wege zu bestimmen, wurde ein schwarzer Körper aus einem Iridiumrohr hergestellt. Die strahlende Rückwand bildet ein Pfropfen aus Magnesia. Hierbei wirkt die Zerstäubung des Iridiums störend, insofern namentlich bei Temperaturen über dem Platinschmelzpunkt die zu schmelzenden Metalle sehr bald durch Iridium legiert werden, so daß der Schmelzpunkt stark von der Dauer des Anheizens abhängt. Es soll deshalb das Iridiumrohr mit Stickstoff gefüllt und außerdem in eine Hülle gebracht werden, so daß es auch von außen mit einer Stickstoffatmosphäre umgeben werden kann, in der die Zerstäubung nur gering ist.

2. Lichtemission verschiedener Metalle.[3]

Beobachtungen mit dem optischen Pyrometer im roten und grünen Licht haben ergeben, daß die Emission von Platin und Iridium, relativ zum schwarzen Körper von gleicher Temperatur, innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler von der Temperatur unabhängig ist, die bei Platin zwischen 700° und 1600°, bei Iridium zwischen 1100° und 1600° variiert wurde. Hieraus folgt für eine bestimmte Farbe auch die Konstanz des Absorptionsvermögens innerhalb der erwähnten Temperaturgrenzen. Weiter ergab sich, daß das aus diesen Messungen abgeleitete Absorptionsvermögen mit den aus Reflexionsmessungen bei Zimmertemperatur gewonnenen Werten übereinstimmt. Dasselbe gilt für Gold und Silber, deren Emission an dem Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Zur Messung des Reflexionsvermögens von Iridium, das noch nicht bekannt war, wurde ebenfalls das optische Pyrometer benutzt. Man bestimmt mit diesem Instrument einmal die Temperatur eines auf etwa 1000° geheizten schwarzen Körpers, sodann die schwarze Temperatur seines Spiegelbildes, das mit einem kleinen Planspiegel aus dem zu messenden Metall erzeugt wird. Das Reflexionsvermögen R dieses Metalls läßt sich dann nach der Formel:

$$\log \text{nat}\, R = \frac{14500}{\lambda}\left\{\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2}\right\}$$

---

1) Auszug aus dem dem Kuratorium der Reichsanstalt erstatteten Tätigkeitsbericht. Mit Genehmigung des Herrn Präsidenten abgedruckt aus der Zeitschrift für Instrumentenkunde, Bd. **26**, April/Juni 1906. Die Namen der Beamten, welche die Arbeiten ausgeführt haben, sind in Anmerkungen zu den einzelnen Nummern des Textes angeführt.

2) Holborn, Valentiner.

3) Holborn, Henning.

berechnen, wo S_1 die absolute schwarze Temperatur der Strahlungsquelle, S_2 die des Spiegelbildes bedeutet. Als Strahlungsquelle ist der schwarze Körper unerläßlich, weil glühende Metallbleche für das Verfahren zu ungleichmäßig sind. Der Strom der Glühlampe im Pyrometer wird mit dem Kompensationsapparat gemessen. Beobachtungen an Platin und Silber ergaben, daß das Reflexionsvermögen in weiten Grenzen von dem Einfallswinkel unabhängig ist.

Die Beobachtungen der Emission von Silber, Gold und Platin sind veröffentlicht.[1]) Iridium unterscheidet sich nicht merklich von Platin; im roten Licht beträgt das Absorptionsvermögen 0,32, im grünen 0,33.

B. Luminessenzleuchten.

1. Interferenzpunkte.[2])

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Interferenzen planparalleler Platten (vgl. die Tätigkeitsberichte für die Jahre 1901, 1902, 1903) wurde das Phänomen der Interferenzpunkte gefunden. Solche Interferenz-*Punkte*[3]) entstehen, wenn zwei Systeme von Interferenz-*Streifen* sich kreuzweise überlagern. Wie sich zeigen läßt, hat man in den Interferenzpunkten ein willkommenes Mittel, die Leistungsfähigkeit der Spektralapparate hoher Auflösungskraft in gewisser Hinsicht zu steigern. Bei der bisherigen Konstruktion dieser Apparate ist nämlich wegen der großen Nähe der Spektren hoher Ordnungszahl der Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ zwischen zwei Spektren, d. h. das Dispersionsgebiet, außerordentlich klein, wodurch die Anwendung der Interferenzen hoher Ordnungszahl beschränkt wird. Mittels der Interferenzpunkte erreicht man nun eine Erhöhung dieses Dispersionsgebiets $\Delta\lambda$, ohne das Auflösungsvermögen des Spektroskops dadurch irgendwie herabzusetzen.

Die genannten Interferenzpunkte sind ferner noch als Kriterium für die Unterscheidung echter Trabanten von sog. „Geistern" sehr geeignet. Es dürfte hiermit zum erstenmal ein *direktes* Verfahren angegeben worden sein, welches gestattet, sich vor den stets mehr oder weniger stark auftretenden Fehlern planparalleler Platten zu hüten. Man kann jetzt auch die Wellenlänge der früher nur qualitativ beobachteten Trabanten von Spektrallinien in eindeutiger Weise messen. Die Methode der Interferenzpunkte zur Trennung echter und falscher Linien ist übrigens keineswegs auf planparallele Platten beschränkt, sondern auf jede Art von Spektralapparaten übertragbar.

2. Wellenlängen der Trabanten der Quecksilberlinien.[4])

Die von Lummer und Gehrcke gefundene komplizierte Struktur der Quecksilberlinien wurde an Hand der oben genannten Interferenz-

---

1) Holborn und Henning, Sitzungsber. Akad. Berlin 1905. 311—317.
2) Gehrcke.
3) Gehrcke, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 7. 32—33. 1905.
4) Gehrcke, Williams, v. Baeyer.

punkte aufs neue, und zwar jetzt unter Messung der Wellenlänge, untersucht. Es bestätigte sich das frühere Ergebnis, daß der Bau der meisten Linien überaus kompliziert ist, doch stellten sich im einzelnen vielfach Abweichungen von den älteren Beobachtungen heraus, da diese zum Teil durch „Geister“ (vgl. oben) gefälscht waren. Die Resultate dieser Untersuchungen sind veröffentlicht.[1])

3. Struktur anderer Spektrallinien.[2])

Untersuchungen über die Struktur anderer Spektrallinien sind in Angriff genommen, aber noch nicht beendet. Insbesondere handelt es sich hierbei um die durch ihre Verwendung zur Ausmessung des Meters (Michelson) wichtigen Kadmiumlinien. Es wurde bisher gefunden, daß auch die Kadmiumlinien, im Einklang mit früheren Angaben, kompliziert gebaut sind, wenn auch die Verhältnisse hier bei weitem nicht so verwickelte sind wie bei den Hg-Linien. Dagegen sind die Zinklinien einfach, ohne jede Spur von Trabanten. Die Linien des Wismuts, welche bisher noch nicht untersucht worden sind, besitzen eine größere Zahl von Trabanten.

4. Quarzlampen.[3])

Bei der Erzeugung der Spektra kommen als Lichtquellen entweder Geißlersche Röhren oder aber Metalldampfbogen im Vakuum zur Verwendung. Besonders die letztere Form der Lichtquelle ist wegen ihrer hervorragenden Intensität und der trotzdem gewahrten Schärfe der Linien für spektroskopische Zwecke sehr geeignet. Die technischen Schwierigkeiten, solche Vakuumbogenlampen herzustellen, sind durch Verwendung des amorphen Quarzes weit geringer geworden. Immerhin erfordert aber bisher jedes einzelne Metall bzw. jede Metallmischung ihre besondere Behandlung. Am leichtesten gelingt es Metalldampfbogen herzustellen, denen Quecksilber beigemengt ist. Wir haben bisher Kadmiumamalgam, Zinkamalgam und Wismutamalgam mit Erfolg verwendet. Bei richtiger Behandlung brennen derartige Lampen viele Stunden lang, ohne zu verlöschen. Die Zündung der Lampen gelingt hier, im Gegensatz zu der Quecksilberlampe, nicht immer sofort. Dieser Punkt ist augenscheinlich bisher der weiteren Verwendung von Metalldampflampen zu technischen Beleuchtungszwecken hinderlich gewesen. Auch will es bisher nicht gelingen, die von der Pumpe abgeschmolzenen Quarzlampen längere Zeit brennend zu erhalten. Wie sich herausgestellt hat, diffundieren Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe aus der Luft durch heißen Quarz hindurch und zerstören das Vakuum. In der Tat ist die Diffussion von Methan durch Quarz auch inzwischen schon durch Berthelot (Compt. rend. **140**. 824. 1905) entdeckt worden.

---

1) Gehrcke und v. Baeyer, Sitzungsber. Akad. Berlin 1905. 1037—1042.
2) Gehrcke, v. Baeyer.
3) Gehrcke, v. Baeyer.

Elektrische Arbeiten.

1. Glimmlichtoszillograph.[1])

Die im vorjährigen Tätigkeitsbericht erwähnte Methode zur Bestimmung des Stromverlaufs hochgespannter Wechselströme wurde weiter ausgebildet. Das Glimmlichtrohr erhielt eine neue Gestalt, bei welcher als Elektroden schmale Platten an Stelle von Drähten verwendet wurden; hierdurch wird die Lichtstärke des Glimmlichts und damit auch seine photographische Wirksamkeit erhöht. Mit der neuen Röhre wurden sodann Wechselströme von höherer Frequenz als früher (bis max. 4660 pro Sek.) photographiert. Durch Anwendung einer geeigneten Schaltung konnten auch Wechselströme niedriger Spannung untersucht werden. Betreffs näherer Angaben vgl. die betreffende Veröffentlichung.[2])

2. Versuche über Kurvenanalyse.[3])

Mit dem Oszillographen von Blondel wurden Analysen von 50periodischen Spannungskurven nach einer Resonanzmethode ausgeführt, die zuerst von Pupin und später von Armagnat angewandt ist, die aber, wie es scheint, trotz ihrer Vorzüge bisher keinen Eingang in die Praxis gefunden hat.

Die zu analysierende Spannung wurde durch das eine System eines bifilaren Oszillographen, einen Selbstinduktionsvariator von Wien[4]) und einen Kapazitätskasten in Serie geschlossen. Kapazität und Selbstinduktion wurden so gewählt, daß sie nacheinander einen Resonanzkreis für die Grundwelle und die einzelnen Oberschwingungen der Spannung bilden. Der Oszillograph zeigt dann nacheinander ziemlich rein das Bild der Grundwelle und der Oberschwingungen. Sind die Ströme für den Oszillographen zu groß, so wird er in den Nebenschluß zu einem induktionslosen Widerstand passender Größe gelegt. Den Strom durch einen in Serie geschalteten Widerstand zu schwächen, ist nicht ratsam, weil das Resonanzbild um so deutlicher herauskommt, je geringer der Gesamtwiderstand des Kreises ist. Die genaue Einstellung auf Resonanz erfolgt durch kontinuierliches Verändern der Selbstinduktion; sie ist erreicht, wenn die Kurvenamplituden durch ein Maximum gehen.

Das zweite Oszillographensystem ist mit einem induktionsfreien Widerstand in Serie gleichfalls an die aufzunehmende Spannung angelegt und gibt daher das Bild der zu analysierenden Spannungskurve. Gleichzeitig kann man aus der gegenseitigen Lage der Kurven *beider* Oszillographen erkennen, wie die einzelnen Schwingungen der Phase nach zur Spannungskurve und den anderen Teilwellen liegen. Die Kurvenbilder der höheren Oberschwingungen werden ziemlich unregel-

---

1) Gehrcke.

2) Gehrcke, Z. f. Instr. **25.** 33—37, 278—280. 1905.

3) Orlich, Schering; vgl. auch Orlich, Aufnahme und Analyse von Wechselstromkurven. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1906. S. 67.

4) Wied. Ann. **57.** 249. 1896.

mäßig, wenn die Spannungskurve auch die Nachbarschwingungen enthält; trotzdem ist die Einstellung auf das Resonanzmaximum meist mit großer Schärfe möglich.

Für eine 50periodische Wechselspannung ist die Resonanzbedingung für die *a*te Oberschwingung

$$a^2 \omega^2 L C = 1 \; (\omega = 2\pi \times \text{Periode der Grundschwingung}).$$

Wird L in Henry, C in Mikrofarad gemessen, so ist $LC = 10/a^2$.

Es wurde gewählt:

a	L		C	
$a = 1$	$L = 2$	Henry	$C = 5$	Mikrofarad
3	1	"	1,1	"
5	0,1	"	4	"
7	0,102	"	2	"
9	0,095	"	1,3	"
11	0,092	"	0,9	"
13	0,098	"	0,6	"
15	0,089	"	0,5	"
17	0,087	"	0,4	"
		usw.		

In einem Falle wurde noch die 37. Oberschwingung erhalten. Da solche Schwingungszahlen in der Nähe der Eigenperiode der Oszillographenschleife, die in unserem Falle 2800 pro Sek. betrug, liegen, wurde untersucht, ob die Empfindlichkeit der Schleife trotz der Öldämpfung mit steigender Wechselzahl sich änderte. Es wurde dazu der nicht transformierte Strom der Dolezalekschen Sirene benutzt. Es zeigte sich, daß die Empfindlichkeit sehr wenig und ziemlich gleichmäßig anstieg und bei 2800 Wechseln nur den doppelten Wert hatte als bei 100 Wechseln, bei weiterer Erhöhung der Wechselzahl fiel die Empfindlichkeit ein wenig schneller ab. Bei Wechseln von 2000 und darunter war übrigens die Sirenenkurve keine reine Sinusschwingung. Unter Berücksichtigung dieser Stromempfindlichkeit kann man aus den Widerständen des Resonanzkreises und den gemessenen Amplituden der Oszillographenbilder die Intensitäten der einzelnen Oberschwingungen berechnen.

Beim Versuch, die Spannungskurve der Charlottenburger Zentrale zu analysieren, zeigte es sich, daß es nicht möglich war, namentlich bei höheren Oberschwingungen ein scharfes Resonanzmaximum zu erhalten. Amplitude und Form des Resonanzbildes pendeln periodisch. Die Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß die Geschwindigkeit der Zentralenmaschine innerhalb einer Umdrehung inkonstant ist. Da also auch die Periodenzahl innerhalb einer Periode um ihren Sollwert pendelt, so muß das Resonanzbild im Takt der Umdrehungen gestört werden. Aus der Veränderung der Kurvenbilder kann man einen Schluß auf den Ungleichförmigkeitsgrad der Maschine ziehen.

Will man die Kurve eines stärkeren Stromes analysieren, so genügt die Empfindlichkeit des Oszillographen nicht, um den Resonanzkreis in den Nebenschluß zu einem induktionslosen Starkstromwiderstand zu

legen, weil bei den gangbaren Widerstandsmodellen der maximal zulässige Spannungsabfall zu gering ist. Gute Resultate wurden mit folgender Anordnung erzielt. Der Oszillograph wird durch einen Kondensator, einen Selbstinduktionsvariator und eine Normalrolle vom Betrage 0,1 Henry geschlossen. Um letztere sind einige Windungen der Hauptstromleitung gelegt, in welchen der zu analysierende Wechselstrom fließt. Es genügen etwa 150 Ampèrewindungen.

Mittels der Resonanzmethode gelingt es, Oberschwingungen nachzuweisen und zu messen, die man durch mathematische Analyse der unzerlegten Kurve nur unsicher und mühevoll nachweisen kann. Dennoch ist dieser Nachweis, namentlich bei den Spannungskurven von Maschinen, wichtig, weil auch hohe Oberschwingungen bei entsprechender Belastung der Maschine eine größere Wirksamkeit bekommen können.

3. Methode zur Erzeugung von Kapillarwellen auf dielektrischen Flüssigkeiten und zur Messung der Frequenz hochgespannter Wechselströme.[1]

Taucht man die Pole einer Wechselspannung in einigen Zentimeter Abstand voneinander in eine dielektrische Flüssigkeit, so erscheint auf der Oberfläche zwischen den Polen eine Hyperbelschar stehender Kapillarwellen, die durch Übereinanderlagerung zweier von den Polen ausgehender ringförmiger Wellensysteme gebildet wird. Die fortschreitenden Wellen haben die doppelte Frequenz des erzeugenden Wechselstroms. Ihre Entstehung (an der Grenze zwischen zwei Dielektriken verschiedener Dielektrizitätskonstante) erklärt sich aus der bekannten Erscheinung, daß ein Dielektrikum mit höherer Dielektrizitätskonstanten möglichst viel Kraftlinien des elektrischen Feldes in sich zu vereinigen strebt. Auf Petroleum ist die Erscheinung von etwa 1000 Volt an zu beobachten, auf destilliertem Wasser bereits von etwa 150 Volt an. Beleuchtet man mit einem Gleichstromlichtbündel durch eine stroboskopische Scheibe hindurch, so stehen, wie zu erwarten, die Ringsysteme bei einer gewissen Umdrehungszahl scheinbar still. Aus der sekundlichen Umdrehungszahl und der Zahl der Löcher in der Scheibe kann man die Periodenzahl des die Kapillarwellen erregenden Wechselstroms finden. Dies führt zur Konstruktion eines auch für hohe Spannungen brauchbaren Frequenzmessers, der sehr scharf einstellbar ist und ein Minimum von Energie verbraucht.

4. Messungen mit Wechselströmen hoher Frequenz.[2]

Unter Benutzung einer Wechselstrommaschine Dolezalekscher Konstruktion (vgl. Z. f. Instr. **23**. 240. 1903) als Stromquelle wurden Untersuchungen über das Verhalten von Selbstinduktionsrollen gegenüber Wechselströmen von hoher Frequenz angestellt. Die Normalrollen der

1) H. Schultze.
2) Diesselhorst, Giebe.

Physikalisch-Technischen Reichsanstalt wurden in einer Wheatstoneschen Brücke mit Schleifdraht in üblicher Weise miteinander verglichen. Ein Telephon diente als Nullinstrument, ein veränderlicher Kondensator im Hauptstromzweig zur Herstellung der Resonanz für die jeweilige Periodenzahl. In vielen Fällen, insbesondere bei hohen Werten der zu vergleichenden Selbstinduktionen, aber auch, wenn die Brücke nur induktionslose Widerstände enthielt, war kein gutes Minimum im Telephon zu erzielen. Zugleich erwies sich die Einstellung des Gleitkontakts auf dem Schleifdraht als unabhängig von Schaltungsänderungen im Hauptstromzweig.

Die Ursache aller dieser Erscheinungen ist in Kapazitätswirkungen zu suchen. Einzelne Teile der Brücke sowie des Hauptstromzweigs besitzen Kapazitäten gegen Erde von solcher Größe, daß bei den hohen Wechselzahlen (bis 8000 pro Sek.) in Verbindung mit den auftretenden hohen Teilspannungen erhebliche Ladeströme entstehen, die ihren Weg zum Teil durch das Telephon nehmen und sich über den eigentlichen Brückenstrom lagern.

Eine besonders große Kapazität besitzt die Sirenenspule gegen Erde. In der Tat verschwanden die genannten Störungen oder wurden doch bedeutend verringert, als man den Maschinenstrom nicht direkt der Brücke zuführte, sondern einen geeigneten Transformator zwischenschaltete. Um elektrostatische Einwirkung der primären auf die sekundäre Spule des Transformators auszuschließen, wurde zwischen beiden unter Verzicht auf stärkste Koppelung ein Luftraum von 1 cm gelassen und außerdem die (innere) Primärspule mit einer zur Erde abgeleiteten dünnen metallischen (aber geschlitzten) Schutzhülle umgeben. Bei den hohen Periodenzahlen ist es nicht nötig, den Transformator mit einem Eisenkern zu versehen. Er dient daher bei Herstellung von Resonanz zugleich zur Reinigung des Wechselstroms von Obertönen.

Es wurde versucht, den Oszillographen als Resonanzinstrument an Stelle des Telephons zu benutzen. Zwei ungedämpfte Bifilarsysteme mit den Eigenperioden 2000 bzw. 2500 pro Sek. ergaben gute Resultate.

5. Messung kleiner Selbstinduktionskoeffizienten.[1])

Um den Satz von Selbstinduktionsnormalen zu vervollständigen, wurden provisorisch auf hartes Holz gewickelte Rollen von den Sollwerten $3 \cdot 10^4$, 10^4, $3 \cdot 10^3$ und 10^3 cm hergestellt. Der Anschluß an die vorhandenen Rollen geschah durch Vergleich in der Wheatstoneschen Brücke unter Benutzung von breiten, bifilar gelegten Metallbändern als Brückendraht.

6. Wellenlänge elektrischer Schwingungen.[2])

Für die Praxis der drahtlosen Telegraphie ist es erforderlich, die Wellenlänge der elektrischen Schwingungen, mit welchen man operiert,

1) Giebe.
2) Gehrcke.

zu kennen. Die hierfür konstruierten handlichen Meßapparate, z. B. die Wellenmesser von Dönitz, Franke, Ives sowie die Slabyschen Multiplikationsstäbe liefern nicht ohne weiteres absolute Zahlen. Für die Zurückführung der Angaben dieser Apparate auf absolute Werte erwiesen sich die Lecherschen Doppeldrähte als geeignet. Sie wurden im Garten der Reichsanstalt auf einer Strecke von etwa 130 m gerade ausgespannt, umgebogen und zurückgeführt, so daß die Gasamtlänge etwa 260 m betrug. Die Erregung des Drahtsystems sowohl als der zu vergleichenden Apparate geschah durch die Entladungsschwingungen eines Luftkondensators, der durch eine Tesla-Anordnung mit Induktor geladen wurde. Das Drahtsystem war an dem Ende, an welchem die Koppelung stattfand, geschlossen. Die Abstimmung wurde durch Verschieben eines Drahtbügels am anderen Ende bewirkt und am Aufleuchten einer Geißlerschen Röhre erkannt. Die Länge des Drahtsystems ist dann gleich der halben Wellenlänge, so daß Wellen bis zu 520 m gemessen werden konnten. Die Resultate der zunächst für die Slabyschen Multiplikationsstäbe ausgeführten Untersuchung sind in der Elektrotechn. Zeitschr. **26**. 697. 1905 veröffentlicht. Die Messungen lieferten Werte, welche etwa 10 % größer waren als die der Slabyschen Eichung. Ähnliche Abweichungen haben auch die von Herrn Drude an Slabyschen Stäben angestellten Messungen ergeben (vgl. ebenda **26**. 339).

Für die Untersuchung der Dönitzschen Wellenmesser[1]) wurde die oben geschilderte Versuchsanordnung dadurch weiter vervollkommnet, daß in sämtlichen Sekundärkreisen genaue Resonanz auf die erregenden Schwingungen hergestellt wurde. Da auf diese Weise eine größere Energie im letzten Schwingungskreise zur Verfügung stand, war es möglich, mit einem einerseits offenen Drahtsystem von nur $^1/_4$ Wellenlänge zu arbeiten, obgleich dann die Koppelung an einer relativ unwirksamen Stelle des Drahtsystems, nämlich nahe dem offenen Ende, also in relativ geringer Entfernung von der unwirksamen Stelle des Stromknotens stattfinden mußte.

7. Versuche über die chemische Wirkung von elektrischen Leitungsströmen in Gasen.[2])

Es wurde mit Erfolg versucht, günstige und reproduzierbare Bedingungen für die Erzielung einer hohen Ausbeute von Ozon bei der elektrischen Entladung aus metallischen Elektroden in atmosphärischer Luft zu finden. Außerdem wurde der Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts auf die Ausbeute an Ozon studiert und die Menge des bei dem erwähnten Vorgang oxydierten Stickstoffs gemessen. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

---

1) Diesselhorst.
2) Warburg, Leithäuser.

Elektrische und optische Temperaturmessungen.

1. Thermoelemente.[1])

Unter den geprüften 812 Thermoelementen befanden sich 737 Le Chateliersche Thermoelemente, von denen 662 den der Firma W. C. Heraeus in Hanau gehörigen Drahtvorräten entstammten; 65 Stück waren den Vorräten der Firma G. Siebert in Hanau entnommen, die übrigen einzeln eingesandt worden. Die für einen Temperaturbereich von -200^0 bis $+650^0$ geprüften Thermoelente aus Drähten von Konstantan und Silber oder Kupfer oder Eisen sind fast sämtlich den von der Firma Siemens & Halske, A.-G. in Berlin, Wernerwerk, eingereichten Drahtvorräten entnommen.

Bei der Verwendung der Konstantan-Kupfer- bzw. Eisen-Elemente in der technischen Praxis hatte sich der Übelstand gezeigt, daß die Kupfer- und Eisendrähte namentlich in Temperaturen über 500^0 infolge der Oxydation zu schnell unbrauchbar wurden. Es wurden deshalb auf Anregung von Siemens & Halske Versuche angestellt, diese Materialien durch reines Silber zu ersetzen. Nach den bisherigen Erfahrungen haben sich die Elemente aus Konstantan- und Silberdraht selbst bei wiederholten Erhitzungen auf 650^0 gut bewährt. Die Thermokraft ist ungefähr die gleiche wie bei den Konstantan-Kupfer-Elementen.

Das im vorigen Tätigkeitsbericht erwähnte selbstregistrierende Zeigergalvanometer mit hoher Empfindlichkeit, welches von der Firma Siemens & Halske gebaut ist, wurde außer zu Schmelzpunktsbestimmungen noch wiederholt zu thermochemischen Versuchen benutzt, bei welchen es sich vorzüglich bewährte. Bei Gelegenheit solcher Versuche, welche in erster Linie die Brauchbarkeit des Instruments erproben sollten, gelang es, eine bis dahin noch nicht beobachtete Anomalie im flüssigen Schwefel (bei 160^0) aufzufinden. Die auf diese Erscheinung bezüglichen experimentellen Untersuchungen sind veröffentlicht worden.[2]) Auch über die chemischen Fragen, welche sich an diese Beobachtung anschließen, liegt eine Veröffentlichung vor.[3]) Das Registriergalvanometer leistete ferner gute Dienste bei der vom chemischen Laboratorium ausgeführten Untersuchung der Umwandlungserscheinungen bei der Jodsäure.

2. Optische Pyrometer.[4])

Während die Zahl der zur Prüfung (von der Firma Dr. R. Hase in Hannover) eingereichten optischen Pyrometer nach Wanner erheblich zugenommen hat (34 Pyrometer + 12 Rauchgläser gegen 12 Pyrometer + 3 Rauchgläser des Vorjahres), sind diesmal andere optische Pyrometer nicht eingereicht worden.

Die laufenden Prüfungen der Wanner-Pyrometer sowie ständige

---

1) Lindeck, Rothe, Hoffmann.
2) Hoffmann und Rothe, Z. f. Instr. **25.** 273—278. 1905.
3) Hoffmann und Rothe, Z. f. phys. Chem. **55.** 113—124. 1906.
4) Brodhun, Rothe, Hoffmann.

Messungen an einem hierzu von Herrn Dr. R. Hase zur Verfügung gestellten Instrument gaben Gelegenheit, die bei diesen Pyrometern auftretenden Fehlerquellen genauer zu untersuchen und bei der Ausführung der Prüfungen zu berücksichtigen. Ein genaueres Wanner-Pyrometer, welches für die Zwecke der Reichsanstalt dienen soll, ist der Firma Dr. R. Hase in Hannover in Auftrag gegeben. Zur Prüfung der optischen Pyrometer wurde zu den beiden vorhandenen noch ein dritter „schwarzer Körper" (nach Lummer-Pringsheim) beschafft, und alle drei Körper wurden wiederholt auf thermoelektrischem und optischem Wege miteinander verglichen. Zur Heizung dieser Körper dient Wechselstrom von niedriger Spannung, der durch Transformation erhalten wird. Der hierzu notwendige 4 Kilowatt-Transformator wurde in der Werkstatt der Reichsanstalt gebaut.

3. Platinthermometer.[1])

Bei der Untersuchung eines zur Prüfung eingereichten Präzisions-Platinthermometers wurde eine Reihe von Beobachtungen über die mit solchen Instrumenten erreichbare Meßgenauigkeit bei wohldefinierten Temperaturen (bei 0^0, 100^0 und insbesondere beim Schwefelsiedepunkt) angestellt. Es wurden 11 Schwefelsiedepunktsbestimmungen in dem früher beschriebenen Apparat (Z. f. Instr. **23**. 364. 1903) mit dem von O. Wolff in Berlin angefertigten Instrument ausgeführt, welche bei Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln eine Übereinstimmung bis auf $\pm 0{,}02^0$ zeigten, so daß der Mittelwert auf einige Tausendstel Grad als relativ sicher anzunehmen ist.

4. Andere pyrometrische Untersuchungen.

Von den sonstigen pyrometrischen Untersuchungen ist besonders ein Antrag des Vereins Deutscher Fabriken feuerfester Produkte zu erwähnen, die in der Keramik gebräuchlichen „Seger-Kegel" einer Prüfung zu unterziehen. Die Erweichungspunkte dieser in verschiedener Weise aus keramischen Rohmaterialien zusammengesetzten kleinen Pyramiden (Brennspitzen) dienen als Anhalt für die Höhe der Temperatur bzw. für den Garbrand keramischer Produkte. Zur Orientierung in dieser Frage wurden bei der Firma W. C. Heraeus in Hanau Vorversuche mit Seger-Kegeln bei hohen Temperaturen angestellt,[2]) unter Benutzung eines im Laboratorium der genannten Firma vorhandenen elektrischen Ofens (Iridiumrohr), welcher die erforderlichen hohen Temperaturen liefert und bereits zu ähnlichen Untersuchungen gedient hatte.

Die Abt. II der Reichsanstalt hat inzwischen einen derartigen Ofen käuflich erworben, welcher jedoch noch nicht in Benutzung genommen werden konnte, da die elektrischen Hilfseinrichtungen zum Teil noch fehlen. Die Vorversuche haben es wahrscheinlich gemacht, daß man auf die Heizgeschwindigkeit, mit welcher die Seger-Kegel erwärmt

1) Rothe, Hoffmann.
2) Rothe.

werden, wird Rücksicht zu nehmen haben. Die Temperaturmessung wird, da auch Temperaturen über dem Platinschmelzpunkt in Frage kommen, teilweise durch die von der Firma W. C. Heraeus hergestellten Thermoelemente aus Iridium gegen Iridium-Ruthenium, teilweise auf optischem Wege erfolgen. Gleichzeitig mit den Versuchen im Laboratorium sollen Versuche in keramischen Öfen technischer Betriebe ausgeführt werden.

Optische Arbeiten.

1. Photometrische Prüfungen.[1])

Nachstehende Tabelle enthält die im Jahre 1905 ausgeführten photometrischen Prüfungen:

99 beglaubigte Hefnerlampen, davon
- 31 mit Visir,
- 38 mit optischem Flammenmesser,
- 4 mit Visir und optischem Flammenmesser,
- 23 mit optischem Flammenmesser und Ersatzdochtrohr,
- 3 mit Visir, optischem Flammenmesser und Ersatzdochtrohr;

284 elektrische Glühlampen mit Kohlefäden, davon
- 48 in Dauerprüfung mit im ganzen 19230 Brennstunden;

2 Osmiumlampen;
5 Bogenlampen mit Kohleelektroden;
1 Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas;
54 Gasglühlichtapparate mit aufrecht stehendem Glühkörper, davon
- 36 in Dauerprüfung mit im ganzen 22300 Brennstunden;

5 Gasglühlichtapparate mit hängendem Glühkörper;
5 Gasglühlichtbrenner besonderer Konstruktion;
4 Intensivlampen für Gasglühlicht;
4 Ölproben;
8 Petroleumlampen;
3 Petroleumglühlichtlampen;
2 Spiritusglühlichtlampen;
1 Photometeraufsatz nach Lummer und Brodhun;
2 photographische Objektive, geprüft auf ihre Lichtdurchlässigkeit für violettes Licht.

Viel Zeit beanspruchten zwei Prüfungen von elektrischen Kohleglühlampen, bei denen es sich um die vergleichende Untersuchung von drei Sorten handelte, die mit A, G und W bezeichnet waren. Davon war A die gewöhnliche Glühlampe. Die W-Lampen waren nach einem neuen Verfahren hergestellt, durch welches sie zur Ertragung einer hohen Belastung geeignet gemacht werden sollten. Dabei werden die Kohlefäden vor und nach dem „Präparieren" (Niederschlagen von Kohlenstoff auf dem karbonisierten Faden) im elektrischen Ofen bis auf

1) Brodhun, Liebenthal, Schönrock.

3000° erhitzt. Die G-Lampen sollen nach einem älteren Verfahren angefertigt sein, welches mit dem beschriebenen gewisse Ähnlichkeit hat, bei dem aber eine der beiden Erhitzungen fortfällt. Eine auffallende Wirkung der geschilderten zweimaligen Erhitzung auf 3000° zeigte sich bei den W-Lampen darin, daß diese bei einer höheren Beanspruchung als etwa 3 Watt auf 1 HK einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zeigten, während der Temperaturkoeffizient bei den gewöhnlichen (A-) Lampen und den G-Lampen noch bei einer Beanspruchung von 1,5 Watt auf 1 HK negativ war.[1])

Bei der ersten Dauerprüfung wurden alle drei Sorten bei einer Anfangsbeanspruchung von 2,25 Watt auf 1 HK mit konstanter Spannung 200 Stunden lang gebrannt. Die zweite Dauerprüfung bezog sich nur auf W-Lampen, und zwar wurden von 20 solchen Lampen 10 bei einer Anfangsbeanspruchung von 2,6 Watt auf 1 HK, 10 bei einer solchen von 2,25 Watt auf 1 HK bis zu einer Abnahme der Lichtstärke um 25 % der Anfangslichtstärke in Dauerprüfung genommen. Beide Prüfungen ergaben für die W-Lampen günstige Werte.

Unter den im Berichtsjahre geprüften Kohlebogenlampen brannte am günstigsten eine mit Wechselstrom betriebene, mit Glocke und Reflektor versehene Flammenbogenlampe. Der Verbrauch betrug 0,76 Watt auf 1 HK mittlere räumliche Lichtstärke.

Bei der von der Firma W. C. Heraeus eingesandten Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas betrug die Stromstärke 4,2 Amp., die benutzte Akkumulatorenspannung 240 Volt, die Spannung an den Polen der Lampe 174 und 197 Volt. Bemerkenswert ist, daß das Licht bei diesen hohen Spannungen neben den bekannten Linien ein kontinuierliches Spektrum zeigte.

Unter den Gasglühlichtapparaten mit hängendem Gasglühlicht ergab der vorteilhafteste einen Gasverbrauch von 1,2 l auf 1 HK mittlere räumliche Lichtstärke.

Die Lichtabsorption der in der Tabelle erwähnten photographischen Objektive wurde für Licht von der Wellenlänge 434 $\mu\mu$ (G') mit dem Spektralphotometer bestimmt.

2. Auswertung der Carcellampe und der Pentanlampe in Hefnerkerzen.[2])

Die vergleichenden Versuche über das Lichtstärkenverhältnis der Hefnerlampe zur 10-Kerzen-Pentan- und Carcellampe sind abgeschlossen. Es wurden dazu zwei Carcellampen und zwei 10-Kerzen-Pentanlampen benutzt, welche aus Frankreich bzw. England bezogen und von dem Deutschen Verein von Gas- und Wasserfachmännern für die Versuche zur Verfügung gestellt sind. Das für die Carcellampen benutzte Colzaöl ist gleichfalls von dem genannten Verein beschafft worden. Für die

1) Über den Einfluß der Erhitzung von Kohlefäden auf sehr hohe Temperaturen berichtet John Howell in The Electrician **55.** 588. 1905.

2) Brodhun, Liebenthal.

Pentanlampen kamen drei Sorten von Pentan zur Verwendung: 1. direkt aus London bezogenes, 2. nach den Vorschriften der *Gas Referees* in London von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin hergestelltes und 3. von derselben Firma unter der Bezeichnung „Pentan Kahlbaum" in den Handel gebrachtes Pentan, nach Angabe der Firma ein einheitlicher Körper von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CH_3 .$$

Die Sorten 1 und 2 sind im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt nach den Prüfungsvorschriften der *Gas Referees* untersucht worden. Sorte 2 entsprach ganz den Vorschriften; Sorte 1 zeigte ein etwas zu hohes spezifisches Gewicht (wahrscheinlich infolge von fraktioniertem Verdunsten aus dem nicht genügend verschlossenen Gefäß während des Transports).

Während das Arbeiten mit der 10-Kerzen-Pentanlampe keine besonderen Schwierigkeiten bot, war es bei der Carcellampe nicht leicht, den vorgeschriebenen Konsum von 39—45 g in der Stunde einzuhalten. Auch schwankten hier die gefundenen Lichtstärken beträchtlich.

Es ergab sich:

1. Lichtstärke der Carcellampe (bei mittlerer Luftfeuchtigkeit) = 10,8 HK

2a. $\frac{\text{Lichtstärke der 10-Kerzen-Pentanlampe}}{\text{Lichtstärke der Hefnerlampe}}$ . . . . = 11,0 „

wenn die beiden letzteren Lampen in der gleichen Luft brennen. Nun wird aber in Deutschland für die Hefnerlampe eine Luftfeuchtigkeit von 8,8 l auf 1 cbm trockene, kohlensäurefreie Luft, in England für die 10-Kerzen-Pentanlampe eine Luftfeuchtigkeit von 10 l als normal angenommen. Zieht man dies in Rechnung, so ergibt sich:

2b. Lichtstärke der 10-Kerzen-Pentanlampe (bei 10 l und 760 mm) = 10,9 HK.

Eine Ausarbeitung von Dr. Liebenthal über diese Versuche ist dem Vorsitzenden der internationalen Lichtmeßkommission übersandt und wird nach dessen Wunsch von der Kommission veröffentlicht werden. Von den entsprechenden Vergleichungen, welche in Frankreich und England ausgeführt werden sollten, liegen die Messungen des National Physical Laboratory vor.

Dort wurde gefunden

Lichtstärke der Carcellampe (bei mittlerer Luftfeuchtigkeit) = 10,76 HK
Lichtstärke der 10-Kerzen-Pentanlampe (bei 10 l und 760 mm) = 10,95 „

3. Prüfung von Quarzplatten.[1])

Während des Jahres 1905 wurden 13 Saccharimeter-Quarzplatten zur Prüfung eingesandt, welche den an Saccharimeterquarze zu stellenden Anforderungen genügten.

1) **Brodhun, Schönrock.**

4. Versuche mit Metalldampflampen.[1])

Von der Firma Heraeus in Hanau wurden der Reichsanstalt einige Quarzglas-Metalldampflampen behufs Prüfung auf Brauchbarkeit und Lebensdauer zur Verfügung gestellt. Von diesen wurden die reines Kadmium oder reines Zink enthaltenden Lampen eingehend erprobt, weil sie für viele Zwecke der messenden Optik, so z. B. für Interferenzversuche und spektrometrische wie polarimetrische Messungen, fühlbare Lücken ausfüllen. Nimmt man die Quecksilberlampe hinzu, so verfügt man über eine große Zahl äußerst lichtstarker Linien, welche ziemlich regelmäßig über das sichtbare Spektrum verteilt sind.

Die folgende Tabelle enthält die Hauptlinien, deren Wellenlängen zum Teil noch genauer zu bestimmen sind, und für die hellsten Linien erstens die Luftdicke *d*, bis zu welcher die Haidingerschen Interferenzringe beobachtbar waren, und zweitens den bei den polarimetrischen Messungen gefundenen mittleren Fehler ε der einzelnen Einstellung beim Halbschatten α.

Farbe	Metall	Wellenlänge in $\mu\mu$	d in mm	ε in Graden	α in Graden	Wellenlängen der schwächeren Linien
Rot	Cd	643,8	180	0,012	2,3	Cd 626
	Zn	636,2	99	0,016	2,3	606
Gelb	Na	589,6	15 (beide Na)	0,004	0,9	585
	Na	589,0				549
	Hg	579,1	110 (beide Hg)	—	—	537,9
	Hg	577,0				515,5
						436
						430,7
Grün	Zn	547	155	0,057	5,1	Zn 588
	Hg	546,1	230	0,004	0,9	574
	Zn	518,2	68	0,018	2,3	463,0
	Cd	508,6	190	0,005	0,9	435
	Zn	507	85	—	—	429,9
	Hg	491,6	107	0,045	5,1	
Blau	Zn	481,1	124	0,005	0,9	
	Cd	480,0	180	0,005	0,9	
	Zn	472,2	98	0,007	0,9	
	Zn	468,0	98	0,007	0,9	
	Cd	467,8	140	0,006	0,9	
	Cd	441,3	65	—	—	
	Hg	435,8	175	0,017	2,3	
Violett	Hg	407,8	50	—	—	
	Hg	404,7	65	0,084	5,1	

Die große Interferenzfähigkeit der Cd- und Zn-Linien ist überraschend, wenn man ihre bedeutende Helligkeit und den Umstand in

1) Schönrock.

Betracht zieht, daß die Lampen nicht gekühlt werden können. Bei den Quecksilberlampen nimmt nämlich die Interferenzfähigkeit mit wachsender Strom- oder Lichtstärke sehr beträchtlich ab und sinkt ganz besonders stark, wenn die Lampe ohne Wasserkühlung gebrannt wird. Letzteres ist von Interesse, weil Messungen ergeben haben, daß bei gleicher Stromstärke die photometrische Helligkeit der Lampe mit und ohne Wasserkühlung die gleiche ist.

Die in der obigen Tabelle enthaltenen Luftdicken d wurden mit einem provisorisch zusammengestellten Apparat ermittelt, wobei mit unversilberten Glasflächen im reflektierten Lichte beobachtet wurde. Die bisher an versilberten Luftplatten erhaltenen Resultate erreichen so große Dicken nicht.

Die Cd- und Zn-Lampen brennen mit 5 Amp. bei einer Spannung von etwa 26 Volt an den Lampenpolen. Behufs Zündung muß indessen eine viel höhere Spannung angelegt werden, welche bei neuen Lampen etwa 110 Volt beträgt, dagegen bei zunehmender Brenndauer beträchtlich (bis zu 230 Volt und mehr) erhöht werden muß. Sobald die Versuche, den Grund hierfür aufzufinden, zum Abschluß gebracht und mit der Zinklampe noch Dauerprüfungen ausgeführt worden sind, sollen die bisher mit den Lampen vorgenommenen Untersuchungen und die dabei gesammelten Erfahrungen über die Behandlung der Lampen veröffentlicht werden.

5. Ausmessung des Parallelismus und der Planheit von Platten.[1]

Der im vorigen Tätigkeitsberichte erwähnte neue Interferenzapparat ist im Juni 1905 von der Werkstatt der Reichsanstalt geliefert worden. Zu den bisher damit ausgeführten Versuchen wurden eine plane keilförmige Glasplatte von 60 × 120 mm Fläche und etwa 4,5 mm Dicke und eine planparallele Glasplatte von 145 mm Durchmesser und 4,9 mm Dicke benutzt, welche von der Firma Haecke in Berlin aus bestgekühltem Crownglase hergestellt worden sind.

Die Ausmessung des Parallelismus der letzteren Platte ergab, wenn man ihren Brechungsexponenten als genügend konstant annimmt, für die Dickenunterschiede Werte bis zu etwa 160 $\mu\mu$, welche zu verschiedenen Zeiten bis auf etwa 0,6 $\mu\mu$ (Größenordnung des Durchmessers eines Gasmoleküls!) konstant erhalten wurden. Dabei wurde in den Zwischenzeiten die Platte wiederholt mit Zedernholzöl, das bei der Bestimmung der Planheit verwendet wird, bestrichen und mittels Alkohol und Watte gesäubert.

Eine fast ebenso große Genauigkeit ließ sich bei den Messungen der Planheit zwar innerhalb einer etwa zwei Stunden währenden Versuchsreihe erzielen; dagegen wiesen die an verschiedenen Tagen erhaltenen Resultate Differenzen bis zu etwa 7 $\mu\mu$ auf. Da diese wahrscheinlich durch Unregelmäßigkeiten in der Auflagerung und Entlastung

1) Schönrock.

des Vergleichsglases und dadurch bedingte Durchbiegungen desselben entstehen, so werden an den betreffenden Vorrichtungen zurzeit in der Werkstatt der Reichsanstalt Verbesserungen vorgenommen.

Von Interesse ist, daß sich während einer verhältnismäßig kurzen Zeit eine Veränderlichkeit in der Planheit des Vergleichsglases nachweisen ließ. Das im September 1904 gelieferte Planglas war im Juni 1905 ziemlich regelmäßig konkav, und zwar betrug bei 100 mm Sehne die Pfeilhöhe etwa 422 $\mu\mu$. Diese ergab sich nun im Dezember 1905 nur noch zu 170 $\mu\mu$. Zu bemerken ist, daß allerdings das Vergleichsglas bei der Prüfung zwischen gekreuzten Nicols starke Spannungen aufwies. Bei dem Parallelglase, welches bei den Messungen auf feinstem Velvet ruht, der auf einer starken planen Metallfläche aufliegt, sind innerhalb dieser Zeit Änderungen in der Planheit nicht wahrnehmbar gewesen. Auch dieses Glas ist nicht spannungsfrei.

Um die Frage nach der zeitlichen Veränderlichkeit der Planheit von Flächen optischer Gläser näher zu studieren, hat man sich an die Firma C. Zeiss in Jena gewandt, welche sich bereit erklärt hat, möglichst spannungsfreie Planplatten aus den in Betracht kommenden Glassorten sowie auch aus Quarz anzufertigen.

Werden, wie dies bei den vorhergehenden Messungen geschehen ist, die Fehler des Vergleichsplanglases durch Vergleich mit den beiden Flächen einer durchsichtigen Parallelplatte bestimmt, so erhält man die Fehler nur dann einwandfrei, wenn man den Brechungsquotienten des Parallelglases für alle Stellen genügend gleich voraussetzen darf. Schon die bisherigen Untersuchungen scheinen aber darauf hinzudeuten, daß dies nicht völlig der Fall ist. Um diesen Übelstand zu vermeiden, ist eine neue Methode zur Bestimmung der Fehler des Vergleichsglases ausgearbeitet worden. Dabei wird nur mit parallelen Luftplatten gearbeitet, indem das Planglas mit den Flächen zweier keilförmiger Glasplatten verglichen wird.

6. Dioptrische Prüfungen.[1])

Eine planparallele Glasplatte wurde einer genauen Untersuchung unterzogen. Außerdem wurde von einer Linse die Brennweite für Achsenstrahlen und Na-Licht bestimmt.

---

1) Brodhun, Schönrock.

Über eine neue photographische Methode, direktkopierende Schichten herzustellen, die keine löslichen Silbersalze enthalten.

Von Auguste und Louis Lumière.

Alle photographischen Papiere zum direkten Auskopieren, die bis auf diesen Tag hergestellt sind, enthalten einen Überschuß von löslichen Silbersalzen, ohne den sich die Lichtwirkung nur ungenügend betätigt.

Diese Papiersorten von dem Salzpapier und dem Albuminpapier von früher bis zu den Zitrat- und Zelloidinpapieren etc., die gegenwärtig in Gebrauch sind, waren und sind noch sehr verbreitet, da sie den großen Vorteil haben, den Abdruck während des Kopierens beobachten und die Belichtung im geeigneten Moment abbrechen zu können; ferner erfordert ihre Handhabung keine Dunkelkammer.

Aber neben diesen unbestreitbaren Vorteilen zeigen sie alle die gewöhnlichen Unzuträglichkeiten, die vielfach sind und die wir nachstehend ins Gedächtnis zurückrufen wollen:

1. Ihre Haltbarkeit ist eine sehr begrenzte, welches auch der Träger der empfindlichen Substanz sei, ob Kollodion, Albumin, Kaseïn oder Gelatine. Diese kolloidalen organischen Substanzen und selbst die Zellulose des Papieres neigen dazu, die löslichen Silbersalze (Nitrat, Zitrat, Laktat etc.) zu reduzieren, derart, daß diese Präparationen sich unweigerlich im Laufe einer kürzeren oder längeren Zeit verändern.

Die Veränderung wird begünstigt durch die Wirkung der Wärme und der Feuchtigkeit, daher die Notwendigkeit besonderer Vorsicht in der Verpackung solcher Präparationen und ihres Verbrauches in einer Zeit, die möglichst nahe der ihrer Herstellung liegt.

Trotzdem verlieren die gebrauchsfertigen Auskopierpapiere, wie vorsichtig sie auch verpackt seien, selbst unter den besten Bedingungen der Konservierung, in einigen Wochen die Frische, die sie gleich nach der Herstellung hatten und vergilben nach und nach, ohne daß man es verhindern kann.

2. Die Auskopierpräparationen verlangen die Verwendung von sehr reinem Papier, das ganz frei von metallischen Partikeln ist. Trotz des Fortschrittes in der Papierfabrikation ist es unmöglich, die metallischen Punkte zu vermeiden, die sich bei der Sensibilisierung als weiße Flecke zeigen, in deren Mittelpunkt man einen schwarzen Punkt gewahrt. Diese Art Flecke zeigen sich von Zeit zu Zeit, ohne daß man bisher ein Mittel gefunden hat, sie vollständig zu vermeiden.

3. Die Verwendung löslicher Silberverbindungen hat noch die Unzuträglichkeit, auf den Negativen oft braune Flecken zu erzeugen, durch die Übertragung dieser Salze auf die Gelatine des Negativs, wenn Feuchtigkeit auf das Papier oder das Negativ gewirkt hat. Wenn eine große Zahl von Abzügen von einem Negativ gemacht werden soll, so treten diese Flecke häufig auf, besonders im Winter, wenn im Freien kopiert wird.



4. Eine andere Unzuträglichkeit der Präparationen mit löslichen Silbersalzen liegt in der Leichtigkeit, mit der sie Flecke von Schwefelsilber geben, die von Spuren von Natriumthiosulfat herrühren, die durch schlecht gespülte Schalen an das Papier kommen oder durch die Hände des Operateurs, wenn er nicht die Vorsicht gebraucht hat, sich sehr gründlich zu waschen.

5. Endlich sind die direkt auskopierenden Papiere wenig empfindlich und liefern Bilder mit mangelhaften Halbtönen, besonders wenn die verwendeten Negative etwas zu dicht sind.

Alle diese Unzuträglichkeiten sind mit einer einzigen Ursache verbunden: Die Gegenwart von löslichen Silbersalzen in der empfindlichen Schicht, und man begreift daher das erhebliche Interesse, das sich an die Entdeckung einer Methode knüpft, die diese löslichen Salze in dieser Art empfindlicher Papiere unnötig macht.

Zum Zwecke, diese schwierige Frage zu lösen, haben wir methodisch die Einwirkung einer großen Anzahl von Substanzen auf das Chlorsilber studiert.

Wir haben zunächst bemerkt, daß im allgemeinen reduzierende Substanzen die Schwärzung der Haloidsalze des Silbers und besonders des Chlorsilbers befördern; aber der Einfluß dieser Reduktionsmittel wechselt in hohem Maße mit der Natur der chemischen Funktion, die dem Molekül die reduzierenden Eigenschaften erteilt. So üben z. B. die aromatischen Amine nur einen wenig ausgesprochenen Einfluß auf die Schwärzung des Chlorsilbers aus, während die Phenole sich einer viel bedeutenderen Einwirkung zu erfreuen scheinen.

Wir haben auch festgestellt, daß die Diphenole und Triphenole wirksamer sind als die Körper, die nur ein einziges Hydroxyl besitzen, und unter den vielatomigen Phenolen ist es das Resorzin, das für die uns interessierende Verwendung die auserlesene Substanz zu sein scheint.

Noch eine andere Klasse von reduzierenden Körpern kann die direkte Schwärzung des Chlorsilbers durch das Licht ermöglichen. Wir wollen von den mineralischen Salzen sprechen, die von Elementen herrühren, die Salze von zwei Oxydationsstufen geben, und der Verwendung der Verbindungen ihrer niedrigsten Oxydationsstufen; z. B. sind die Manganosalze, die Nitrite, die Arsenite fähig, interessante Resultate zu liefern.

Diese verschiedenen reduzierenden Substanzen können in Chlorsilber-Gelatine-Emulsionen verwendet werden, die noch die Salze der doppelten Zersetzung enthalten, wie sie sich bei der Entstehung des Chlorsilbers bilden, oder aber in gewaschenen Emulsionen, die nur reines Chlorsilber enthalten.

Dieselbe Wirkung tritt auf, wenn man die Gelatine, die den Träger der empfindlichen Substanz bildet, durch andere kolloidale Körper, wie Kaseïn, Albumin, Kollodion etc. ersetzt. Die neue Methode, die wir so geschaffen haben und die wir uns haben patentieren lassen, führt zu Resultaten, die in nichts denen nachstehen, die von den besten Prozessen des direkten Kopierens, wie man sie bisher ausgeübt, geleistet werden, ohne deren Unzuträglichkeiten zu zeigen. Sie scheint uns daher

eine große Wichtigkeit für die Industrie der photographischen Papiere zu haben.

Wir haben uns diese neuen Eigenschaften zu nutze gemacht, indem wir ein Papier präpariert haben, dem wir den Namen „*Actinos*“ gaben, und das folgende Vorteile bietet:

Es hält sich unbegrenzt in aller Frische, die es gleich nach der Herstellung hatte. Selbst wenn es in ungünstige Verhältnisse bezüglich der Feuchtigkeit und der Temperatur gebracht wird, scheint es keiner Veränderung zu unterliegen.

Wenn das Papier zufällig an einigen Punkten des Negativs bei feuchter Luft angeklebt ist, so entsteht dadurch kein Schade am Negativ, das in keinem Falle braune Flecken zeigt, wie es bei dem bisherigen Auskopierpapier unter diesen Umständen eintritt.

Es gibt keine bräunlichen Flecke, die so häufig bei den Auskopierpapieren auftreten, wenn sie in Berührung mit Spuren von Fixirnatron kommen.

Die Empfindlichkeit dieser neuen Emulsionen ist größer als die der Zitratpapiere, und daraus ergibt sich, daß die Halbtöne besser wiedergegeben werden, ohne Härte selbst mit harten Negativen.

Die meisten der Vorschriften der gebräuchlichen Ton- und Fixierbäder können für die Behandlung des „Actinos-Papieres“ angewendet werden.

Endlich konnten wir diese empfindliche Präparation auf die verschiedensten Unterlagen gießen, besonders auf Papiere, die mit Metallpulvern bedeckt sind und wir haben so Effekte von großer Originalität erhalten.

(Eingegangen am 6. September 1906.)

Über die Gerbung der Gelatine durch die an der Luft entstehenden Oxydationsprodukte der Phenole.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

In einer vorangegangenen Studie haben wir gezeigt, daß die durch Pyroentwickler erzeugte Gerbung der Gelatine nicht dem Pyrogallol an sich, sondern dessen Oxydationsprodukten zuzuschreiben ist.[1]

Wir haben ferner die Möglichkeit dargelegt, mit verschiedenen als Entwickler gebräuchlichen Phenolderivaten unter gewissen Bedingungen eine Gerbung der Gelatine ähnlich der mit Pyrogallol zu erhalten.

In der folgenden Studie haben wir untersucht, ob diese gerbende Eigenschaft speziell nur den Phenolderivaten, die als Entwickler verwendbar sind, eigen ist, oder ob sie allen Phenolderivaten gemeinsam



ist. Zu diesem Zwecke haben wir auf die Gelatine die hauptsächlichsten Phenole, die keine entwickelnden Eigenschaften haben, einwirken lassen, indem wir unter den folgenden drei Bedingungen arbeiteten:

a) Mit wäßriger Lösung von 1 %.
b) Mit wäßriger Lösung von 1 %, der 3 % wasserfreie Soda zugesetzt war.
c) Mit wäßriger Lösung von 1 %, unter Zusatz von 3 % wasserfreier Soda und 3 % wasserfreiem Natriumsulfit.

Die Versuche wurden vergleichend angestellt in halbgefüllten, offenen und in ganzgefüllten verkorkten Flaschen, indem folgende Verbindungen angewendet wurden:

Gewöhnliches Phenol, Parakresol, α-Naphtol, β-Naphtol, Resorzin, Gallussäure, Tannin, Dioxynaphtalin, Phlorogluzin, Salizylsäure, Paranitrophenol, α-Naphtol-Natriummonosulfonat (1,4), β-Naphtol-Natriumdisulfonat (2,3,6) (Salz R).

Wenn mit vollgefüllten, verkorkten Flaschen gearbeitet wurde, so war keine der genannten Substanzen fähig, die Gelatine unlöslich in kochendem Wasser zu machen.

Im Gegensatz dazu trat bei den Versuchen, die unter Luftberührung gemacht wurden, bei einigen dieser Lösungen ein Unlöslichwerden der Gelatine ein, aber nur unter den Bedingungen, die wir schon bei den Phenolen mit entwickelnden Eigenschaften beobachtet hatten, nämlich in Gegenwart von Soda.

Die Resultate der Versuche, die eine Gerbung ergaben, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

1 %ige Lösung mit 3 % wasserfreier Soda bei Luftberührung	Ungefähre Zeit, in der die Gelatine in kochendem Wasser unlöslich wurde
Gallussäure	2 Tage
Tannin	4 "
α-Naphtol[2])	25 "
β-Naphtol	5 "
Resorzin	45 "
Phlorogluzin	5 "
Dioxynaphtalin	5 "

Die am leichtesten oxydierbaren alkalischen Lösungen, wie die von Gallussäure und Tannin, können mit der Zeit die Gelatine auch in Gegenwart von Sulfit gerben, ohne Zweifel deshalb, weil diese Lösungen sich nach und nach oxydieren trotz der Gegenwart des Sulfits.

Alle Lösungen, die die Gerbung bewirkt hatten, sind mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt. Die gegerbte Gelatine selbst ist von einer Farbe, die zwischen hellbraun und rotbraun wechselt.

Diese Resultate zeigen also, daß die Phenole mit entwickelnden Eigenschaften nicht die einzigen Phenole sind, die die Gelatine zu

gerben vermögen; indessen spielt die entwickelnde Fähigkeit eine wichtige Rolle für die Schnelligkeit, mit der sich die Gerbung vollzieht.

Das Resorzin z. B. bewirkt die Gerbung erst nach anderthalb Monaten, während unter denselben Bedingungen das Hydrochinon in einem Tage und das Brenzkatechin in zwei Tagen gerbt. Die mit Resorzin erhaltenen Resultate zeigen unter anderem, daß die chinonartigen Verbindungen nicht die einzigen Oxydationsprodukte sind,[3]) die die Gerbung bestimmen, da man bei Resorzin keine Chinonbildung nachweisen kann.

Endlich ist es merkwürdig, festzustellen, daß selbst das Tannin seine gerbende Wirkung nur an der Luft und in einem alkalischen Medium ausübt. Man kann, wie wir glauben, das mit der Gelatine erhaltene Resultat auch auf die Gerbung der Häute beziehen und nach der Analogie annehmen, daß bei dem Gerbeprozeß der Sauerstoff der Luft eine wichtige Rolle spielt, die den Mechanismus verschiedener Behandlungen erklären kann, denen man die Häute zu unterwerfen genötigt ist, um eine gute Gerbung zu erhalten.

Im allgemeinen also kann man die Gelatine gerben, nicht allein mit den phenolartigen Verbindungen, die entwickelnde Eigenschaften haben, sondern auch mit einer gewissen Anzahl von nicht entwickelnden Phenolen, die in alkalischer Lösung leicht oxydierbar sind und deren wirksamste die Gallussäure und das Tannin sind.

Diese Körper scheinen ihre gerbende Wirkung nur in alkalischer Lösung und bei Zutritt des Luftsauerstoffes ausüben zu können, und ihre Wirkung scheint um so ausgiebiger zu sein, je leichter sie sich in alkalischer Lösung oxydieren.

Anmerkungen.

1) Bulletin de la Société Française de Photographie 1906.

2) Bei der Oxydation des α-Naphtol bildet sich ein brauner Niederschlag, den man beim β-Naphtol nicht bemerkt, was vielleicht die Gerbung durch letzteres erklärt.

3) Wie man es voraussetzen könnte nach den Resultaten, die wir mit gewöhnlichem Chinon erhalten haben.

(Eingegangen am 6. September 1906.)



Referate.

Kleine Mitteilungen.

Zur Spektrophotographie schwacher oder kurzdauernder Lichterscheinungen. Die spektralphotographische Aufnahme sehr schwacher Leuchtphänomene erfordert oft eine mehrwöchentliche Expositionsdauer und dabei häufig großen Aufwand von Energie oder Material — von den Anforderungen an die Geduld des Experimentators ganz abgesehen. Bisweilen wird auch bei äußerst langer Belichtung der Schwellenwert noch nicht erreicht. Ein einfaches, bisher anscheinend wenig oder garnicht benutztes Hilfsmittel, um die Beleuchtungsstärke im Spektrum ganz außerordentlich zu erhöhen, besteht in der Verwendung sehr kurzbrennweitiger Objektive. In Gemeinschaft mit Herrn W. Hornschu habe ich mittels einer Kinematographenlinse von 4 cm Brennweite recht gute Spektralaufnahmen von schwachen Lumineszenzphänomenen (Phosphoreszenz) sowie von kurzdauernden Lichterscheinungen (elektrische Entladungen) erhalten, die demnächst ausführlicher beschrieben werden sollen. Karl Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Hugo Stöckig & Co., Dresden. Prospekt über Union-Kameras mit Anastigmaten.

Otto Spitzer, Berlin W 30. Prospekt über das Rocktaschenstativ „Piccolo“ und sonstige Neuheiten.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Lichtdruck und Gravüre zu München. Die Oster-Meisterkurse, welche von verschiedenen Ministerien unterstützt wurden, waren von 71 Teilnehmern besucht. — Das neue Unterrichtsjahr beginnt am 17. September. Statuten versendet die Direktion, Rennbahnstr. 11. — In den Lehrkörper, der jetzt 10 Personen umfaßt, traten neu ein: Kunstmaler Naegele, H. Wetteroth, A. Aichinger. — Die Anstalt nimmt von jetzt an auch Damen auf.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 8.

Die Bandenspektra nahe verwandter Verbindungen.

Von Charles Morgan Olmsted.

Mit 3 Figuren.

§ 1. Historische Einleitung.

Die Untersuchungen von Mitscherlich, 1864,[1]) bewiesen, daß Verbindungen eigene Spektra besitzen, verschieden von denen ihrer Komponenten, und eröffneten damit ein interessantes und wichtiges neues Feld der Spektroskopie. Aber die Zahl der auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen ist überraschend klein, wenn man sie mit denen der Elementenspektra vergleicht. Und doch ist eine Kenntnis der Verbindunsspektra nicht nur praktisch wichtig für den Chemiker, und zur Deutung der Spektra gewisser Sterntypen für den Astrophysiker, sondern sie werden, wenn einmal ihre Strukturgesetze erkannt sein werden, ein ausgezeichnetes Mittel zur Erforschung der Materie, des Molekels, bilden. Der Deutung der Linienspektra, der Spektra der Atome, steht die große Schwierigkeit im Wege, daß wir über den Unterschied zwischen verschiedenen Atomen nichts wissen, so lange das Rätsel des periodischen Gesetzes ungelöst bleibt. Bei Verbindungen aber können wir bekannte Änderungen vornehmen und die Wirkungen beobachten.

1) Die Jahreszahl deutet auf die Bibliographie am Schluß dieser Arbeit hin.



In diesem Sinne scheint die Untersuchung von Molekularspektren aussichtsreicher, als die von Atomspektren. Freilich könnte die Tatsache, daß die Verbindungsspektra ausschließlich aus Banden bestehen, die entweder in eine Unzahl von Linien auflösbar sind, oder nicht, daß also die Spektra äußerst kompliziert sind, als eine Schwierigkeit erscheinen, welche die genaue Untersuchung hindert. Da aber Untersuchungen von Deslandres, 1886 und 1887, und ihre Prüfung durch manchen anderen, z. B. Liveing und Dewar, 1888, Kayser und Runge, 1889, Ames, 1890, — gezeigt haben, daß alle Banden, wenn sie einmal aufgelöst worden sind, mehr oder weniger genau durch mathematische Formeln dargestellt werden können, welche gestatten, ein Band als eine Einheit zu behandeln, und da ferner ein Band eine deutliche Individualität besitzt, wie keine Linie, außer, wenn sie im magnetischen Felde, unter Druck, oder dergl. beobachtet wird, so scheint es, daß genaue Messung und Untersuchung der Banden einer Zahl nahe verwandter Verbindungen mit besonderer Rücksicht auf die Möglichkeit bestimmter Beziehungen zwischen ihnen von erheblichem Interesse sein dürfte. Auf den Vorschlag von Professor Kayser habe ich eine Untersuchung in dieser Richtung vorgenommen.

Mitscherlich, 1864, der Pionier auf diesem Gebiete, untersuchte eine große Zahl von Verbindungen, welche er auf verschiedene Weise, elektrisch und durch Wärme, zum Leuchten brachte. Aber obgleich er mehrere gute Zeichnungen der Spektra herstellte, bestimmte er keine Wellenlänge, so daß nur allgemeine Beziehungen, welche er zwischen den Haloiden von Calcium, Strontium und Baryum fand, wissenschaftlichen Wert haben. Er fand, daß die sichtbaren Spektren der Chloride, Bromide und Jodide dieser Erdalkalien ähnliches Aussehen haben, aber desto mehr nach dem roten Teil des Spektrums hin liegen, je höher das Atomgewicht ist. Etwas später untersuchte Lecoq, 1874, eine erhebliche Zahl von Verbindungen in Flamme und Funke zwischen flüssigen Elektroden und maß Wellenlängen. Lecoq, 1870, bespricht die Banden von BCl_2, $BaBr_2$, BaJ_2, und gibt eine Formel von folgender Gestalt

$$x = n(1 + q)^2 + n(1 + q)^4$$

$$q = \frac{B - A}{A}.$$

A = Zunahme des Atomgewichts vom ersten Molekel zum zweiten.
B = Zunahme des Atomgewichts vom zweiten Molekel zum dritten.

n = Zunahme der Wellenlänge vom Mittelpunkt des ersten Spektrums zum Mittelpunkt des zweiten.

x = Zunahme der Wellenlänge zwischen zweitem und drittem Spektrum.

Diese Formel soll gelten, wenn man mit demselben Metall verschiedene Haloide verbindet. Bei Anwendung auf die Baryumsalze ergeben sich indessen nahezu halb so große Zahlen. Lecoq gibt eine einfache Formel

$$x = n(1 + q)^2$$

für den Fall, daß das Haloid des Molekels unverändert bleibt und das Metall verändert wird, aber Zahlen, welche die Genauigkeit der letzteren Formel erkennen ließen, werden nicht gegeben. Die größere Einfachheit der zweiten Formel soll andeuten, daß das Metall derjenige Teil ist, welcher die Schwingungen regiert.

Ungefähr zur gleichen Zeit fanden Troost und Hautefeuille, 1871, und Ditte, 1871, daß ein Anwachsen des Atomgewichts eine Verschiebung des Lichtmaximums nach Violett hervorbringt. Julius, 1891, fand, daß die Maxima mehr nach dem Rot hinrücken, wenn das Atomgewicht vermehrt wird — siehe Kayser, 1902, S. 492 bis 495. Neuerdings hat Hartley, 1894, bei der Besprechung der Messungen der Spektra von Elementen und Verbindungen in der Knallgasflamme Bemerkungen über die Spektra von Schwefel, Selen, Tellur gemacht, nach welchen mit wachsendem Atomgewicht die Banden näher aneinander rücken. Hartley und Ramage, 1901, verallgemeinern dies mit Rücksicht auf die Bandenspektra der Metalle: „Bestimmte Gruppen von Elementen geben Bandenspektra, welche nach der weniger brechbaren Seite abschattiert sind, z. B. die Metalle Kupfer, Silber und Gold, Aluminium und Indium, Beryllium und Lanthan. Andere zeigen Bandenspektra, welche nach der brechbareren Seite abfallen, wie Magnesium, Zink, Kadmium. Es ist klar, daß Elemente, die zu derselben Gruppe des periodischen Systems gehören, Bandenspektra zeigen, welche ähnlich gebaut sind; und daher haben die ähnlich gebauten Molekel der Elemente ähnliche Schwingungen sowohl bei der niederen Temperatur der Flamme, als auch bei der höheren Temperatur des Bogens. Bandenspektra stehen daher in einer Beziehung zum periodischen Gesetz."

Diese allgemeinen Resultate, die sich auf die Spektra der Elemente beziehen, können mit den Resultaten an Verbindungen verglichen werden; denn seit Plücker und Hittorf, 1865, entdeckten, daß manche Elemente sowohl Linien- wie Bandenspektra haben, ist

es üblich geworden, anzunehmen, daß die Bandenspektra hervorgebracht werden durch das Molekel in der gewöhnlichen oder einer allotropen Form. Eine Untersuchung über das Spektrum des Quecksilbers durch Eder und Valenta, 1864, scheint zu zeigen, daß auch einfache Atome Bandenspektra hervorrufen können, da das gewöhnliche Quecksilbermolekel einatomig ist; indessen ist der Ursprung der Spektra erster Klasse der Elemente überhaupt sehr unsicher, und man könnte an eine allotrope Form des Molekels denken.

Eine ganz neue Veröffentlichung von Fabry, 1905, enthält die erste bestimmte Beziehung zwischen den Banden verschiedener Verbindungen, welche gefunden worden ist. Fabry mißt die Banden der Fluoride von Calcium, Strontium und Baryum im elektrischen Bogen mit einer Genauigkeit von 1 : 10000 und findet, daß die Banden zusammengesetzt sind aus einer Reihe schmalerer Bänder, von denen jedes eine scharfe Kante nach der violetten Seite hin besitzt. Die Calciumverbindung hat elf Serien, Strontium 16 Serien und Baryum 6 Serien. Die Calcium- und Strontiumserien können ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$N = A - (B m + C)^2$$

N bedeutet die Schwingungszahl eines Bandenkopfes; m wächst von 0 für den stärksten Kopf eines Bandes um je eine Einheit; A und C sind immer positiv; B kann positiv und negativ sein. In allen drei Serien liegen die Bänder weiter auseinander und werden schwächer, je mehr man sich vom Hauptband entfernt. Aber die Köpfe der Serie von Baryumflorid werden enger, je mehr man sich vom Hauptbande entfernt. Die Gleichung lautet daher:

$$N = A + (B m + C)^2.$$

Hier ist B immer negativ. Die Calciumserie und die Strontiumserie sind äußerst ähnlich, aber die Baryumserie unterscheidet sich von ihnen. Die Konstante C hat den gleichen Wert für Strontium un Calcium. A ist immer größer und B immer kleiner für Strontium, als für Calcium, wenn man entsprechende Serien vergleicht, d. h. die Strontiumköpfe liegen näher zusammen, und weiter nach Rot, als die Calciumköpfe.

Es ist klar, daß, wenn allgemeine Gesetze zwischen den Spektren verschiedener Verbindungen existieren, sie nicht aufgefunden werden können, bevor eine viel größere Anzahl genauer Beobachtungen gesammelt worden sind, als bisher existieren. Bei der Behandlung dieser Spektra hat Deslandres, 1886, 1887, 1903, drei Gesetze



aufgestellt, welche man als annähernd genau annehmen kann, oder man kann auch Abänderungen derselben, wie sie oben bei Fabry erwähnt sind, benutzen. Auch die Arbeiten von Liveing und Dewar, 1888, Kayser und Runge, 1889, Ames, 1890, Thiele, 1897, 1898, 1899; King, 1901, und Jungbluth, 1904, sind zu erwähnen, und die ausführliche kritische Besprechung aller außer den beiden letzten in dem Buch von Kayser, 1902. Eine neue Abhandlung von Lester, 1904, enthält mancherlei über die Struktur der atmosphärischen Absorptionsbänder und ihre Beziehungen.

1. Banden bestehen aus einer Serie von Linien, deren Schwingungszahlen der Gleichung folgen

$$N = a + A m^2,$$

wo a eine Konstante bedeutet, welche die erste Linie in der Serie darstellt, und m von 0 an wächst um je eine Einheit oder ein Vielfaches davon.

2. In den meisten Banden sind mehrere nahezu identische Serien vorhanden, wobei die Zahl der Serien die gleiche ist für alle Bänder, welche derselben Substanz angehören.

3. Die Köpfe der Bänder bilden Serien, welche ähnlich angeordnet sind, wie die Serien der Linien, d. h. sie folgen der Gleichung

$$N = B n^2 + C.$$

Alle die Linien einer Bandenserie sind daher ausgedrückt durch die Gleichung:

$$N = A m^2 + B n^2 + C.$$

Deslandres bemerkte auch, daß die Quadrate der Konstanten C für die verschiedenen Bandenserien eine arithmetische Reihe bilden, d. h. $C^2 = C_1 p^2 + \gamma$, wo p eine ganze Zahl bedeutet, und daß die A nicht genau konstant sind für alle Bänder, sondern eine Funktion von n^2 und p^2. Das ganze schwingende System kann daher ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$N = f(n^2, p^2) m^2 + B n^2 - \sqrt{C p^2 + \gamma},$$

wenn die Bänder nur eine Serie von Linien enthalten. Sind mehrere Serien vorhanden, so muß für jede eine neue Formel aufgestellt werden.

Weitere Quellen, aus welchen Angaben über Verbindungsspektra gefunden werden können, sind: Lockyer, 1873: Salze mit schwachen Funken im Wasserstoff; Zeichnungen nach Wellenlängen der Bänder

von Strontiumchlorid, -bromid und -jodid werden gegeben, wobei die violetten Bänder des Jodids erscheinen.

Liveing und Dewar, 1881, über MgO.

Liveing und Dewar, a) über Magnesiumwasserstoff.

Deslandres, 1888, über CO, CO_2 und Kohlenwasserstoffe.

Eder und Valenta, 1890, Spektra von brennenden Kohlenwasserstoffen — prachtvolle Photographien.

Eder und Valenta, 1893, Oxyde und Chloride von Ca, Sr und Ba in der Bunsenflamme.

King, 1905, die Chloride von Ca, Sr und Ba im elektrischen Ofen.

Wiedemann, 1904, gibt Zeichnungen mit Wellenlängen der starken Banden im langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums aller Haloide von Ca, Sr und Ba. Diese Bänder sind zum großen Teil dieselben, welche Mitscherlich, 1864, Lecoq, 1874, Lockyer, 1873, und Eder und Valenta, 1893, behandelt haben.

§ 2. Eigene Untersuchungen, Apparate und Methoden.

Wegen der nahen chemischen Verwandtschaft habe ich als Material für meine Untersuchung die Haloidsalze der Erdalkalien gewählt und deren Spektra in der Sauerstoffleuchtgasflamme photographiert, vom Gelb bis ins Ultraviolett. In diesen Photographien fehlen die roten Bänder der Salze von Ca und Sr, aber sie enthalten manche neue Bänder im Violett und Ultraviolett, welche sehr regelmäßig gelagert sind. Die oben erwähnten Bänder der Baryumsalze fehlen in diesen Photographien und ebenso andere im Ultraviolett.

Die Methode und die benutzten Apparate waren folgende: Ein kleines Konkavgitter von Rowland und mit 16000 Linien pro inch und 1 Meter Krümmungsradius diente als Spektroskop. Das Gitter war fest in einem Metallkasten montiert, so daß das Spektrum erster Ordnung, welches bei diesem Gitter ungewöhnlich lichtstark ist, von den D-Linien bis etwa 2300 auf den Film fällt, wobei das Violett genau normal ist. Es wurden dicke steife Films von Schleussners orthochromatischer Emulsion benutzt, da dünne Glasplatten bei der starken Krümmung des Plattenhalters — Radius 0,5 m — brachen.

Die Salze wurden womöglich pulverisiert und in Streifen von Filtrierpapier eingerollt und die Salzrollen in die Flammen eines gewöhnlichen Knallgasbrenners eingeschoben. Diese von Hartley benutzte Methode, — s. Kaysers Handbuch Bd. I, S. 151 — gab eine große Dampf-



dichte und sehr helle Flamme. Die Flamme stand horizontal und war direkt auf den Spalt gerichtet, wobei das Licht durch eine Quarzlinse auf ihm konzentriert wurde. Der Spalt war immer eng. Falls sich an dem Ende der Rolle starke Oxyde bildeten, ohne abzufallen — z. B. bei Magnesiumverbindungen — wurde es notwendig, Kohlestäbe zu benutzen, auf welche die Salze gelegt wurden. Dann aber bedingte das Verspritzen geringere Helligkeit und Zeitverlust durch die notwendige Erneuerung, so daß die Expositionszeit wuchs.

Zum Vergleich wurde der Eisenbogen benutzt. Er wurde direkt vor und nach jeder Exposition photographiert. Durch Blenden in passender Entfernung vor dem Spalt wurde bewirkt, daß schmale Eisenspektra zu beiden Seiten der Bandenspektra lagen.

Die Films zeigen eine Dispersion von etwa 16,8 A für 1 mm. Sie wurden in einem Rahmen auf einer Glasplatte eben gehalten. In dieser Weise wurden sie gemessen mit etwa zehnfacher Vergrößerung auf einer Teilmaschine, welche gestattete, 0,06 A direkt und 0,006 A durch Schätzung abzulesen. Diese Maschine ist beschrieben in Kaysers Handbuch Bd. I, 1900. Zur Einstellung wurde ein einzelner Faden benutzt, welcher das Bandenspektrum von Eisen zu Eisen kreuzte. Die Messung wurde vorgenommen, indem man die Platte von Violett nach Rot unter dem Faden vorbeiführte, dann in umgekehrter Richtung zurückging; bei der ersten Messung wurde auf die obere Eisenlinie eingestellt, beim Rückgang auf die untere, und dadurch wurden Fehler, welche durch eine eventuelle Schiefstellung des Fadens hätten entstehen können, vermieden. Durch Verschiebung des Films um eine halbe Umdrehung und eine zweite Messung wurden auch periodische Fehler der Schraube beseitigt. Es erwies sich unmöglich, das Eisen direkt auf die Banden zu photographieren, da die Banden zu schwach waren. Aus demselben Grunde war es nötig, die zwei Eisenspektra in einiger Entfernung vom Bandenspektrum zu halten. Die Eisennormalen wurden der Liste von Kayser, 1900 und 1001, entnommen und lagen in Abständen von etwa 100 A.

Die Bandenköpfe wurden entweder direkt unter dem Mikroskop gemessen, oder nachdem sie mit einer feinen Nadel unter einer Lupe mit einem Punkt bezeichnet waren. Nur diejenigen Banden wurden so bezeichnet, welche zu schwach oder unscharf waren, um unter dem Mikroskop gut sichtbar zu sein. Die Erfahrung zeigte, daß nach einiger Übung die Punkte innerhalb 0,17 A genau angebracht

werden konnten, d. h. innerhalb 0,01 mm, — wenn der Kopf nicht zu unscharf war. Viermaliges, unabhängiges Punktieren genügte daher, um bis auf 0,1 A zu messen.

Dieser Wert, ± 0,1 A, bedeutet ungefähr die Genauigkeit meiner meisten Messungen, auch für starke Köpfe, die nicht punktiert waren. Dabei ist aber zu bemerken, daß im Falle von unscharfen Bändern die angegebene Wellenlänge nicht bis auf 0,1 A richtig ist. Da die Genauigkeit aber im allgemeinen größer als eine Einheit ist, werden auch die Zehntel in den meisten Fällen angegeben. Die einzige Art, auf welche der wahrscheinliche Fehler irgendeines bestimmten Bandenkopfes gefunden werden könnte, wäre der, daß man verschiedene Photographien mißt. Die großen Unterschiede in der Stärke und Schärfe der Banden auf verschiedenen Photographien derselben Verbindung läßt es indessen zweckmäßig erscheinen, nur die beste zu messen, was auch immer geschehen ist. In manchen Fällen waren viele Versuche nötig, bevor überhaupt Banden erhalten wurden. Daher kann die Genauigkeit nur geschätzt werden aus der Beschreibung eines Bandes, indem die Ungenauigkeit wächst mit der Schwäche und Unschärfe. Für einzelne wenige scharfe Bänder — z. B. $MgFl_2$, $MgCl_2$ usw. ist die Messungsgenauigkeit erheblich größer als ± 0,1 A; sie beträgt etwa ± 0,02 A, und daher werden in diesen Fällen in den Tabellen auch die Hundertstel angeführt. Aber der absolute Wert solcher Bänder, welcher in diesen Fällen gegeben ist, ist vielleicht nicht ganz so genau, denn bei der benutzten Methode der Abblendung vor dem Spalt, bei der langen Expositionszeit, bei den notwendigerweise weit getrennten Eisenspektren kann eine Verschiebung von ein paar Hundertstel leicht vorkommen und unbemerkt bleiben, falls zufällig eine scharfe bekannte Linie in der betreffenden Gegend fehlt. Falls aber eine scharfe Linie vorkam, so wurde sie zur Kontrolle gemessen.

§ 3. Allgemeine Bemerkungen über die Spektra.

Jedes der folgenden 16 Spektra ist in folgender Weise zusammengesetzt: Es enthält die Bänder und Linien der Sauerstoff-Leuchtgasflamme, die Linien und Bänder von Verunreinigungen, einen kontinuierlichen Grund, die Linien und Bänder, welche charakteristisch sind für das Metall der Verbindung, und endlich die Bänder der Verbindung selbst.

Eine Liste der Bänder der Leuchtgas-Sauerstoffflamme wird unten gegeben und eine Liste der Verunreinigungen, welche in jeder

Verbindung aufgefunden werden, befindet sich in der Besprechung jedes Metalls. Die benutzten Salze waren meistenteils „reine“ Handelsware, aber in dem Fall einer als „Purissime“ bezeichneten Probe von Calciumjodid erwiesen sich die Verunreinigungen genau ebenso stark. In diesem Fall erschienen Na, Ba, Sr, Mn, K, Cu, Ag und 17 Linien von Eisen.

Die große Anzahl von Metallinien, welche in den Spektrogrammen erscheinen, ist bemerkenswert. Eine Liste derselben mit Intensitätsangabe findet sich bei jedem Metall. Einige von ihnen wurden zur Kontrolle bei den Messungen verwendet und stimmten bis auf wenige Hundertstel A überein. Die übrigen wurden identifiziert durch Vergleichung mit einem Bogenspektrum, welches mit demselben Gitter aufgenommen war.

Viele von den Verbindungen zeigen charakteristische Banden, welche denen des Calciumchlorid ähnlich sind, und daher kann die Beschreibung, welche der Tabelle dieses Salzes vorhergeht, auch für sie dienen. Ausnahmen bilden die Fluoride, die Salze von Magnesium und von Baryum; sie werden besonders beschrieben.

Der kontinuierliche Grund ist im allgemeinen gleich beschaffen für die verschiedenen Verbindungen desselben Metalls, aber er ist oft sehr verschieden auf verschiedenen Photographien derselben Verbindung. Er erstreckt sich, wenn besonders stark, vom Gelb bis ins Ultraviolett, nahe bis 3200 bei Mg und Ca und bis etwa 3500 bei Sr und Ba. Mg, Ca und Sr haben schwache Partien im Grün, was noch verstärkt wird durch die Unempfindlichkeit der Films in diesem Teile.

Das Spektrum jeder Verbindung enthält einige Bänder, welche sich in allen Verbindungen desselben Metalls wiederfinden. Diese Bänder können in zwei Klassen geteilt werden: Solche, welche schmal, unscharf und abschattiert nach Rot oder Violett sind; und solche, welche breit sind, gewöhnlich auflösbar, scharfe Kanten haben, die gewöhnlich durch ein Linienpaar bezeichnet sind, und welche nach Rot abschattiert sind. Die Bänder der ersten Klasse sind am stärksten in einer Gegend, welche auf der kurzwelligen Seite der violetten Chloridbanden liegt. Die Bänder der zweiten Art bilden Kannelierungen, welche über den kontinuierlichen Grund verteilt sind und in Gegenden liegen, welche die Banden der Verbindungen und der Metalle selbst, aus welchen sie entstehen, umfassen. Es ist klar, daß beide Klassen entweder vom Oxyd oder vom Metall selbst herrühren. Es ist üblich, alle gemeinsamen Bänder

dem Oxyd zuzuschreiben, und nur die Linien für das Metall in Anspruch zu nehmen. Aus folgenden Gründen halte ich es für wahrscheinlicher, daß die Banden, welche Kannelierungen bilden, vom Metall selbst herrühren, und habe sie daher in den folgenden Tabellen überall Metallbanden genannt: 1. Die Spektra der Haloide von Ca zeigen diese Banden deutlich neben vielen Metallinien, aber das Spektrum von Calciumnitrat, welches ein sehr starkes Oxydband im gelben besitzt, dagegen wenige Metallinien, zeigt diese Bänder gar nicht. 2. Das Aussehen und die Anordnung der Metallbänder ist ähnlich denen der Metallbänder, welche Hartley, 1894, photographiert hat, z. B. den Banden von Blei oder Antimon, auch den Absorptions- und Fluoreszenzbanden von Na — s. Wood, 1905. In der Tat sind diese Banden in bezug auf ihre Breite und Regelmäßigkeit ähnlich den Banden fast aller einfachen Molekeln, sei es von Metallen oder Metalloiden. Im Gegensatz dazu sind die Oxydbänder gebildet durch übereinander gelagerte Reihen sehr enger Bänder, die nach verschiedenen Richtungen abschattiert sind und sehr diffuse Flecken bilden. Auch die Tatsache, daß sie dicht auf der violetten Seite der Chloridbänder liegen, ist vielleicht von Bedeutung, da diese Lage in Übereinstimmung steht mit der allgemeinen Regel für die Beziehung von Lage und Atomgewicht, wie sie sich aus den Haloiden ergibt.

Eder und Valenta, 1893, haben sehr schwache Banden im Violett oder Ultraviolett des Nitrats oder Chlorids von Ca, Sr und Ba im Bunsenbrenner gefunden. Sie betrachten sie als Oxydbanden. Sie sind zu schwach, um im Druck zu erscheinen, und die Wellenlängen, welche die stärksten Punkte der Banden bezeichnen, stimmen nicht mit meinen Messungen der Köpfe. Wenn die Wellenlängen bei Eder und Valenta bis auf einige A genau sind, so müssen die Bänder, falls sie mit meinen übereinstimmen, im Spektrum des Bunsenbrenners ganz anders aussehen, als in dem der Knallgasflamme, in welchem die stärksten Punkte mit den Köpfen zusammenfallen. Im Falle von Ca finde ich, daß manche der Oxydbanden von Eder und Valenta sehr nahe meinen Chloridbanden entsprechen, obgleich Eder nnd Valenta ausdrücklich sagen, daß die Banden sowohl beim Chlorid als beim Nitrat erscheinen. Zwei von Eder und Valentas Banden entsprechen Oxydbändern und den stärksten Metallbanden. Es ist möglich, daß die Bänder, welche nicht entsprechend den Bändern von Chlorid, Oxyd oder Metall sind, Bänder des Nitrats sind. Dadurch würde die Tabelle von Eder und

Valenta für das Oxyd von Ca ein Gemisch von Banden werden, welche von Oxyd, Chlorid, Metall und Nitrat herrühren. Das Vorkommen von Nitratbanden wird wahrscheinlich gemacht dadurch, daß Bänder, die zweifellos zu Nitrat von Sr gehören, in dem Spektrum des Atlas von Hagenbach und Konen, 1905, erscheinen. Wenn Bänder von Calciumnitrat existieren, so kann ihr Fehlen in meinem Nitratspektrum erklärt werden durch die schnellere Dissoziation in der heißeren Flamme und die Stärke des kontinuierlichen Grundes in der Gegend zwischen 4000 und 4500.

Abkürzungen.

λ = Wellenlänge in Ångström.

$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ = Wellenzahl für 1 cm, d. h. Zahl der Schwingungen, welche die Lichtquelle macht, während das Licht sich 1 cm fortpflanzt.

Bd	= Bande.	K	= Kopf oder Kante.
sm	= schmal.	Ke	= Köpfe oder Kanten.
sf	= scharf.	P	= Paar.
sw	= schwach.	d	= doppelt.
st	= stark.	ug	= ungefähr.
dif	= diffus.		

R; V; U-V = Rot, bzw. Violett, bzw. Ultraviolett.

abs = abschattiert; also: abs R = abschattiert nach der Seite der langen Wellen; abs V = abschattiert nach der der kurzen Wellen.

× = Punkt größter Intensität einer Bande. Von Bedeutung bei manchen Banden, die in Serien angeordnet sind: außerdem zur Erkennung von Banden, deren Köpfe zu schwach sind.

Die Sauerstoff-Leuchtgasflamme.

λ nach Eder (1890)	Beschreibung
	Die stärksten Banden, die immer auftreten, sind:
3064	K der H_2O-Bande, in Linien aufgelöst, abs R.
3873	Kleiner, zuweilen in sw Linien aufgelöster Fleck.
3890	K einer Serie von Linien, nach R laufend.
4315	sehr st Bd, abs V, in Linien aufgelöst.
4325 } 4371 }	Fleck aus Serien von überlagernden Linien.
	Bei sehr langer Belichtungsdauer erscheint die zweite Wasserdampfbande:
2811	H_2O.
	Bei Benutzung von Holzkohlestäbchen und zuweilen auch bei Anwendung von Papierrollen kommen folgende Kohlenstoffbanden schwach vor:
4736	Kopf einer Gruppe von 4 Banden, abs V.
5164	„ „ „ „ 3 „ „
5634	„ „ „ „ 3 „ „

§ 4. Salze von Calcium.

Banden und Linien gemeinsam in Calciumfluorid, -chlorid, -bromid und -jodid.

Verunreinigungen: Na, Sr, Ba, Mn, K, Cu, Ag und Fe.

Flammenlinien von Calcium:

i Fl_2	i Cl_2	i Br_2	i J_2	λ	Bem.	i Fl_2	i Cl_2	i Br_2	i J_2	λ	Bem.	i Fl_2	i Cl_2	i Br_2	i J_2	λ	Bem.
0	0	1	0	3624,2	1 N.S.[1] 5	500	400	500	500	4226,9	g	7	6	12	6	4435,1	1 N.S. 4
0	1	2	1	{3630,9 3631,1}	1 N.S. 5	4	6	8	5	4283,2		2	3	7	4	4435,9	„
0	1	2	0	{3644,5 3644,7}	1 N.S. 5	3	3	6	3	4289,9		10	9	16	11	4454,9	„
						3	3	5	3	4299,2		2	1	4	2	4456,1	„
0	1	1	3	3706,5		8	8	15	10	4302,7		2	1	4	2	4456,8	„
?	?	?	?	3737,1	[2]	4	3	7	4	4307,9		0	0	1	0	5262,5	
7	15	20	12	3933,8	K	4	5	9	5	4318,8		0	0	1	1	5265,7	
5	10	15	9	3968,6	H	4	3	7	4	4425,6	1 N.S. 4	0	1	2	2	5270,5	

Banden: Im Gelbgrünen wurden folgende Oxydbanden gefunden (die Wellenlängen sind nach Eder und Valenta): 5374, 5428, 5517, 5543, 5727.

Tabelle 1 enthält die violetten und ultravioletten Banden, welche in allen Calcium-Haloidspektren auftreten. Über ihren Ursprung und ihre Übereinstimmung mit Eder und Valenta ist oben gesprochen worden. Manche dieser Banden stimmen vielleicht mit Banden überein, die King, 1905, im Spektrum des elektrischen Ofens gefunden hat. Über die Übereinstimmung sehe man die Bemerkungen in folgender Chloridtabelle. Diese Banden bilden eine Gruppe von Serien, die noch besprochen werden sollen.

Tabelle 1.

U-V. Banden dem $CaFl_2$, $CaCl_2$, $CaBr_2$ und CaJ_2 gemeinsam.

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Sämtliche Banden sind abs R. Sie gehören wahrscheinlich dem Metall an.				
Besonders sw und dif, vielleicht mit Oxydbanden gemischt.	1	3286,4	30429	
	1½	3347,6	29872	
	1½	3408,6	29337	

1) Bedeutet: Erste Nebenserie, fünftes Glied.

2) Intensität unsicher wegen Fe-Linie bei 3737,3.



Tabelle 1 (Forsetzung).

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
	2	3428,8	29164	E. u. V. 3429
	1½	3472,3	25799	
	2½	3494,9	28613	E. u. V. 3494
Besonders sw und dif, vielleicht mit Oxydbanden gemischt.	1	3556,6	28117	
	0	3564,5	28055	
	0	3581,5	27921	
	1	3590,0	27855	
	0	3631,1	27540	
	2	3657,3	27342	
	1	3691,8	27087	King 3691 (?)
Teilweise aufgelöst (enge Paare)	3	3754,4	26636	King 3766 (?)
" " " "	4	3774,5	26492	
	1	3833,9	26083	King 3835 (?)
	2	3858,0	25920	
	0	3880	25773	
	2	3896,1	25667	King 3892 (?)
	5	3968,4	25199	King 3959 (?)
	1	3990	25063	
	0	4068	24582	E. u. V. 4084
	6	4084,6	24482	
Teilweise aufgelöst (enge Paare)	5	4106,3	24353	
	1	4124	24248	
	3	4204,4	23785	Bromid-Bd?
	1	4311	23196	
Sehr verdeckt durch den kontinuierlichen Grund	2	4337	23057	
	3	4352,0	22978	
	1	4368	22894	
	1	4384	22810	
	2	4403,3	22710	

Calciumchlorid.

Dieses Spektrum zeigt die Bänder und Linien der Tabelle 1, ferner ein Band im Gelbgrün, welches über die Oxydbanden überlagert ist, die Bänder von Lecoq im Rot, endlich die folgenden Bänder der Tabelle 2 im Ultraviolett, welche dem Chlorid eigentümlich sind. Diese Bänder entsprechen vielleicht zum Teil Bändern, welche King, 1905, im elektrischen Ofen fand, nahezu auch einer Anzahl der Oxydbanden von Eder und Valenta. Da die Bänder sehr schwach sind, muß auf eine Flamme von blendender Helligkeit beinahe eine Stunde exponiert werden mit einem Gitter, welches ein gutes Eisenbogenspektrum in 7 Sekunden gibt.

King findet fünf Bänder im Ultraviolett, welche sowohl Bändern von Calciumchlorid als Calciummetall entsprechen. Er meint, daß diese Bänder zum Oxyd gehören, aber meine Photographien zeigen, daß diese Bänder im elektrischen Ofen wahrscheinlich ein Gemisch

der Bänder von Metall und Chlorid sind, und daß die Wellenlängen, welche **King** gibt, dem entsprechen, was man durch eine Superposition der `stärksten Chlorid- und Metallbänder erhalten würde. Wenn **Kings** Spektra von Metall und Chlorid in jeder Beziehung identisch waren, so befand sich wahrscheinlich etwas Chlorid in dem Ofen, in welches das Metall gebracht wnrde. **King** bemerkt übrigens, daß die Bänder stärker erscheinen, wenn sich Chlorid im Ofen befindet. Ich betrachte diese Bänder des elektrischen Ofens als einen weiteren Beweis dafür, daß die Bänder, welche ich dem Metall zuschreibe, wirklich von diesem und nicht vom Oxyd herrühren: nämlich eine Reduktion ist wahrscheinlicher im elektrischen Ofen, als eine Oxydation. Außer den Messungen von **King** sind auch die Oxydbanden von **Eder** nnd **Valenta**, welche wahrscheinlich vom Chlorid oder vom Chlorid und Metall herrühren, unter „Bemerkungen" in folgender Tabelle 2 angeführt.

Wegen der großen Ähnlichkeit zwischen den violetten nnd ultravioletten Banden von $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2, $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrJ_2 kann die folgende Beschreibung der Bänder von Calciumchlorid auch für die übrigen Bänder gelten. Die Bänder sind sämtlich nach Rot abschattiert und sind aus Serien von Paaren zusammengesetzt, welche nach Rot hinlaufen. Die Paare sind sicher in manchen Fällen, und wahrscheinlich in allen, Köpfe von schmaleren Banden, die nach Rot abschattiert sind. Wegen des starken kontinuierlichen Grundes, auf welches die Bauden am unteren violetten Ende gelagert sind, ist es oft unmöglich zu sagen, ob die Schattierung zwischen zwei Köpfen von Bändern herstammt oder einfach vom kontinuierlichen Grunde. Da die Bänder der anderen Calciumsalze und ebenso die der Strontiumsalze in der gleichen Weise gebaut sind, habe ich nach einer Betrachtung aller Bänder geschlossen, daß jede Linie den Kopf einer sehr schmalen nicht auflösbaren Bande bildet, welche nach Rot abschattiert ist, wobei das Band selbst in manchen Fällen so schwach ist, daß es unkenntlich wird, und in anderen Fällen so stark, daß der Kopf kaum als besondere Linie sichtbar wird. Wegen der Verschiedenheit dieser schmalen Bänder, wegen ihrer verschiedenen Lagerung und Entfernung in den breiteren Bändern sehen diese sehr verschiedenartig aus. Wie späterhin auseinandergesetzt wird, bilden diese breiteren Bänder identische Serien, die von kleinen zu großen Wellenlängen laufen. Die Intensität beginnt sehr schwach an dem ultravioletten Ende, wächst allmählich zu einem Maximum, und gleichzeitig rückt der stärkste

Punkt in der Bande, welcher zuerst weit vom Kopf entfernt ist, allmählich an diesen heran, um sich dann wieder zu entfernen. Das stärkste Band jeder Serie hat seine maximale Intensität am Kopf, und auch die Bänder selbst, aus denen das Band maximaler Stärke zusammengesetzt ist, sind besonders stark, so daß das ganze Band ein besonderes gleichmäßig dichtes Aussehen erhält. Die Erstreckung und Teilung der benachbarten Bänder nimmt zu mit dem Abstand vom maximalen Band nach beiden Seiten, wobei die Bänder nach der violetten Seite besonders gestreckt sind. Für den Ausdruck der Serie durch eine Formel hat das maximale Band eine Bedeutung (siehe S. 325, nächstes Heft dieser Zeitschrift).

In den Tabellen sind die Bänder bezeichnet durch: . . . A_γ, A_β, $A_{a\alpha}$, A_b, A_c . . . usw.; und B_γ, B_β, $B_{a\alpha}$, B_b, B_c . . . usw. Dabei bezeichnen „A" und „B" die Serie, und α, β, γ usw., a, b, c usw. die Entfernung von der Hauptbande.

Tabelle 2.

Calciumchlorid.

	Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$	Metall-Bd bei	King	E.u.V.
A_δ sehr sw	Besonders sw dif P	00	3644,3	27440			3644
		00	3646,3	27425			
	Sehr sw dif P	0	3650,2	27396			
		0	3652,0	27382			
B_δ sehr sw	Sw Andeutung eines neuen Bandes		3654,3	27365			
	Sehr sw dif P	0	3655,9	27353			
		0	3657,6	27340			
	×		3659	2733			
	Besonders sw dif P	00	3661,6	27311			
		00	3663,2	27298			
A_γ schwach	dif P	1	3678,2	27187			
		0	3679,8	27175			
	„ „	2	3682,8	27153			
		1	3684,5	27141			
B_γ schwach	Ein wenig breiter und stärker als die andern Ke	2	3686,9	27123			
					3691,8	3691	3687
		1	3699,4	27103			
	Sehr dif P	1	3692,8	27080			
		0	3694,8	27065			
	„ „ „	0	3698,6	27037			
		0	3700,9	27021			
	×		3700	2703			
	„ „ „	00	3703,7	27000			
		00	3705,7	26985			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$	Metall-Bd bei	King	E.u.V.
A_β mäßig	dif P	2	3718,4	26893			3722
		2	3720,1	26881			
	„ „	3	3723,1	26860			
		2	3724,5	26849			
B_β mäßig	K auf dif P aufliegend	2	3728,0	26824			
		4	3728,9	26818			
		2	3729,7	26812			
	dif P	3	3733,0	26788			
		3	3734,7	26776			
	×		3737	2676			
$A_{a\alpha}$ st gleichmäßig abfallend	P und auch { sf undeutl.	5	3764,61	26563,1	3754,4	3766	
		4	3766,6	26549			
	P undeutlich	4	3769,0	26532			
		4	3771,0	26518			
$B_{a\alpha}$ sehr st wie $A_{a\alpha}$	Sf Rand; λ ist wahrscheinlich durch Metall-Bd gefälscht	6	3775,47	26486,8	3774,8		3771
			3777,9	26470			
A_b st	P Komponenten undeutlich	3	3816,4	26202			
		3	3818,3	26190			
	P Komponenten st	3	3820,4	26175			
		3	3822,2	26163			
	„	2	3824,5	26147			
		2	3825,9	26137			
B_b st	St Rand von breitem K	4	3828,0	26124			
	Breiter K undeutl.	3	3828,6	26119			
	„ „ „	5	3833,6	26085	3833,9		
	×		3836	2607		3835	
	„ „ „	3	3837,6	26058			3840
	„ „ „	2	3841,4	26032			
A_c	Sf P	1	3875,2	25805			
		1	3877,0	25793			3880
	„ „	1	3879,0	25780			
		1	3880,8	25768			
	„ „	1	3882,2	25759			
		1	3884,0	25747			
B_c	Plötzliche Intensitätszunahme		3885,5	25737			
						3892	
	×		3897	2566	3896,1		
Ziemlich st und sehr dif — A_d	Sehr schwache Linien	0	3936,7	25402			
		0	3938,0	25394			
		0	3939,8	25382			
		0	3941,7	25370			
B_d	Sw Intensitätszunahme		3945,0	25349			
	Spur		3961,2	25245			
						3959	
	×		3965	2522			
					3968,4		
sw Sehr dif — A_e	Spur eines K und Intensitätszunahme		4010,8	24933			
B_e	×		4023	2486			
A_f und B_f	Verstärkte Metallbande		4085,3	24478	4084,6		4084

Calciumbromid.

Das Spektrum besteht aus Linien und Bändern der Tabelle 1 und den Bändern in Tabelle 3, welche dem Bromid eigentümlich sind. Diese Bänder sind, soviel ich weiß, bisher nicht photographiert worden. Sie sind etwas stärker als die Chloridbanden, aber da sie weniger weit nach Ultraviolett liegen, sind sie mehr durch den kontinuierlichen Grund verdeckt. Sie sind ähnlich den Chloridbändern, auf welche ich für die Beschreibung verweise. Da die Paare, welche die Köpfe bilden, im Bromid näher zusammen liegen — Abstand weniger als 1,3 A $\Delta n < 8$ —, als im Chlorid, so konnte nur ihre Mitte gemessen werden; die Zahlen dafür finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3.

Calciumbromid.

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$	Bemerkungen
A_δ	dif K	00	3813	26226	Metallband
sehr sw	×		3820	2618	bei:
					3833,9
sw; A_γ	dif P	00	3842,8	26023	
B_δ	„	0	3846,8	25996	
angedeutet durch	„	1	3850,7	25969	
Intens.-Zunahme	„	1	3854,6	25943	
	×		3857	2593	
	„	1	3858,7	25916	
B_γ	P	1	3875,5	25803	
sw sf K					
A_β	P, gestört durch				
mäßig sf K	Fe-Linie	4	3877,8	25788	
	P	3	3880,9	25767	
	P	2	3884,2	25745	
	×		3887	2573	3896,1
B_β	P	3	3910,93	25569,4	
mäßig sf K	P	2	3914,0	25549	
A_{aa}	P und ×	6	3917,36	25527,3	
sf K, st, allmählich	P	6	3920,6	25506	
abfallend					
B_{aa}	P und ×	6	3951,58	25306,4	
wie voriges	P	5	3954,4	25288	
A_b	P	4	3960,98	25246,3	
sf K, st	P	5	3964,32	25225,0	
	P	4	3967,5	25205	3968,4
	×		3972	2518	
B_b	P	5	3996,28	25023,2	
sf; st		5	3998,5	25009	
	×		4005	2497	
A_c	×		4016	2490	
K, getrübt durch					
B_b					

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
B_c mäßig st; dif	breit, undeutlich	3	4046,3	24714	
	×		4062	2462	
A_d	verstärkte Metall-Bd	4	4084,5	24483	4084,6
B_d und A_e mäßig st; sehr dif	sehr verstärkte Metall-Bd	5	4106,3	24353	4106,3
	×		4114	2431	
B_e sehr sw	×		4169	2399	
	K abs R; Metall oder Bromid		4204,4	23785	4204,4

Calciumjodid.

Das Spektrum besteht aus Linien und Bändern der Tabelle 1 und den folgenden neun Jodidbändern, welche, soviel ich weiß, neu sind. Da die Bänder noch weiter nach dem sichtbaren Teil hinliegen, als die Bromidgruppe, sind sie noch mehr verdeckt durch den kontinuierlichen Grund. Sie sind schwächer als die Bänder von Bromid und Chlorid und sind schwer in ihrer Struktur zu erkennen. Das Aussehen mancher Köpfe weist auf die Anwesenheit eines sehr engen Paares — weniger als 1,0 A —. Aber in keinem Fall konnte ich die Komponenten einzeln sehen. Für die allgemeine Struktur sehe man das Chlorid von Calcium, da sie, soweit sich erkennen läßt, für beide Salze ähnlich ist.

Tabelle 4.

Calciumjodid.

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
A_γ sehr sw	dif K	1	4147,8	24109	Metallband bei:
	×		4161	2403	
A_β sw	K	2	4176,0	23946	
	×		4187	2388	
A_{aa} mäßig st	undeutlich K (auch ×)	4	4212,3	23740	4204,4
mäßig st { B_β	dif K	2	4251,7	23520	
mäßig st { A_b	dif K	3	4255,5	23499	
	×		4262	2346	
B_{aa} mäßig st	sf K (auch ×)	4	4288,9	23316	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Beschreibung			i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Ac	⎧	undeutlich K	2	4307,8	23214	
sehr sw	⎩	×		4311	2320	4311
Bb	⎧	undeutlich K	3	4334,6	23070	
mäßig st	⎩	×		4342	23031	4337
						4352
						4368
						4384
Bc	⎧	dif K	2	4387,9	22790	
sw	⎩	×		4393	2276	4403

§ 5. Salze von Strontium.

Banden und Linien dem Strontiumfluorid, Strontiumchlorid, Strontiumbromid und Strontiumjodid gemeinsam.

Verunreinigungen: Na, Ca, CaO, Fe, Cu, Mn und K in allen; Ba in allen außer $SrCl_2$; Pb in $SrFl_2$.

Flammenlinien von Strontium:

i				λ	Bem.	i				λ	Bem.	i				λ	Bem.
Fl_2	Cl_2	Cr_2	J_2			Fl_2	Cl_2	Br_2	J_2			Fl_2	Cl_2	Br_2	J_2		
1	0	0	1	3941	1 N.S. 5	12	12	8	17	4812		2	2	0	3	5224	
1	0	0	1	3970	1 N.S. 5	10	9	5	14	4832	1 N.S. 4	2	2	1	3	5229	
1	1	1	1	4031	1 N.S. 5	0	0	0	1	4855		4	4	2	7	5239	
30	20	20	33	4078		1	0	0	2	4869		6	7	3	9	5257	
28	30	20	30	4216		7	7	3	10	4873	1 N.S. 4	2	4	0	2	5451	
2	5	2	3	4438	2 N.S. 4	6	6	2	9	4876	1 N.S. 4	15	15	10	15	5481	
500	400	250	500	4608		1	0	0	2	4892		4	4	3	5	5486	
9	9	6	13	4722		11	9	6	14	4962		9	10	7	10	5504	
8	8	5	12	4742		2	1	1	4	4968		5	0	5	5	5521	
6	6	2	9	4784		1	1	0	3	5222							

Banden: Die sämtlichen Spektren der Strontiumverbindungen enthalten Kannelierungen vom Blau bis ins Ultraviolett. Diese Kannelierungen oder Metallbanden sind abschattiert nach Rot und manchmal aufgelöst in Serien von engen Paaren. Wie weiterhin

erwähnt, bilden diese Banden ein Seriensystem ähnlich dem des Baryums und Calciums. Außer den Banden liegt im Ultraviolett eine Art Doppelfleck, aus lauter schmalen, unscharfen Banden gebaut. Dieser Doppelfleck ist sehr ähnlich der MgO-Gruppe im Ultraviolett, und ich habe ihn dem Strontiumoxyd zugeschrieben.

Manche Banden, die auch wahrscheinlich zum Oxyd gehören, waren nur deutlich in den Fluoridspektren zu finden. Darum sind diese Banden in der Tabelle des Strontiumfluorid gegeben. Manche dieser Banden entsprechen vielleicht solchen von Eder und Valenta, aber die Übereinstimmung ist nicht sehr gut.

Tabelle 5.

Gemeinsame Banden des $SrFl_2$, $SrCl_2$, $SrBr_2$ und SrJ_2.

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Sw dif K abs R (Metall od. Oxyd)		1	3623	2760	E. u. V. 3612
Oxydgruppe: K abs R	P	3	3639,0	27480	3617
	P	3	3641,8	27459	
	P	3	3646,0	27427	
	P	3	3649,0	27405	
	P	3	3652,2	27381	
	×		3652	27384	
	×	3	3655,1	27359	
K abs V	×	3	3663,0	27300	
Sw dif K, abs R (Metall oder Oxyd)		1	3690	27100	3692
	×		3706	26983	
Dif K abs R (wahrscheinlich Metall)		2	3735,3	26771	3738
	×		3743,5	26713	
Sw dif K abs R (Metall oder Oxyd)		1	3760,0	26596	
„ „ „ „ „ „ „ „		1	3779,3	26460	3778
Oxydgruppe: K abs R	P	3	3783,0	26434	
	P	3	3786,7	26408	
	×		3791	26379	
	P	3	3790,9	26379	
	P	3	3794,0	26357	
	P	3	3797,6	26232	
sw K abs R (Metall?)		1	3803,7	26290	
K abs V	P	3	3809,6	26250	3806
	×		3813	26228	
Die Folgenden sind wahrscheinlich Metallbanden					
		3	3897,0	25661	
		1	3914,3	25547	
		1	3946,1	25341	fraglich
		2	3976,0	25151	
		3	3993,8	25039	
		1	4014,3	24911	
		1	4027,0	24832	
	sf	1	4058,74	24638 1	
		1	4080,6	24506	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Teilweise aufgelöst in enge P	2	4093,80	24427,2	
	1	4102,0	24378	
sf	3	4113,99	24307,3	
	2	4134,8	24185	
	1	4163,27	24019,5	
	5	4167,4	23996,8	
Sehr undeutlich	1	4183	23906	fraglich weil durch Leuchtgasbande gestört
	1	4189	23872	
	1	4197,1	23826	
	2	4210,0	23753	
	3	4224	23675	
	1	4237	23599	
Teilweise aufgelöst in sehr enge P. Etwas gestört durch Leuchtgasbande	6	4281,4	23357	
	2	4303,1	23239	
	1	4324,8	23122	
	4	4341,3	23035	
	2	4362,1	22925	
dif	1	4384,0	22810	
sf	6	4400,38	22725,2	
	6	4421,46	22616,9	
Teilweise aufgelöst	2	4442,8	22508	
	3	4463,7	22403	
	1	4484,1	22301	
	3	4524,5	22102	
	4	4545,82	22003,0	
	3	4565,4	21904	
	1	4589,4	21789	
	1	4644,0	21533	
sehr dif	1	4653,6	21489	
	2	4673,6	21397	
	2	4693,4	21306	
Besonders undeutlich	1	4727,0	21155	
	1	4747,2	21065	
	1	4754,5	21033	
	1	4765,0	20986	

Strontiumchlorid.

Außer den Bändern und Linien der Tabelle 5 zeigt das Spektrum folgende Chloridbanden, welche der Struktur nach ähnlich den Bändern von Calciumchlorid sind, aber näher zusammengedrängt und weiter nach Rot liegen. Da die Paare, welche die Köpfe bilden, sehr eng aneinander liegen, konnten die Komponenten einzeln nur bei den beiden Hauptbändern $A_{a\alpha}$ und $B_{a\alpha}$ gemessen werden. Hier besteht jeder Kopf scheinbar aus zwei scharfen Linien, deren Abstand beträgt:

$$\left.\begin{array}{l} A_{a\alpha}\ \Delta\lambda = 0{,}76\ \text{A};\quad \Delta N = 4{,}7 \\ B_{a\alpha}\ \Delta\lambda = 0{,}79\ \text{A};\quad \Delta N = 5{,}1 \end{array}\right\} \text{Mittelwert}\ \Delta\lambda = 0{,}78\ \text{A};\quad \Delta N = 4{,}9.$$

Das Aussehen der anderen Paare deutet auf denselben Abstand hin, aber da ihre Schärfe geringer ist, hielt ich die Messung der Mitte beider Komponenten für genauer. Die Intensität der ultravioletten Bänder ist größer, als der entsprechenden Calcium-Chloridbänder, aber viel schwächer, als die der roten und orangefarbigen Bänder, welche ich nur mit dem Auge beobachtet habe. Die Wellenlängen von King beziehen sich auf Bänder, welche er im Spektrum von Strontiumchlorid im elektrischen Ofen gefunden hat.

Tabelle 6.

Strontiumchlorid.

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$	Bemerkungen
A_γ sehr sw dif	sw Spur	0	3852,7	25956	
		0	3856,7	25928	
		0	3858,1	25919	
		0	3859,6	25910	
	×		3868,9	25848	
B_γ sehr sw dif	sw Andeutungen	0	3878,5	25783	
	sw K abs R	0	3881,2	25765	
A_β durch Metall verstärkt, einzelne Ke sehr sw	breit (unaufgelöstes P) undeutl. durch Band B_γ	2	3894,4	25677	
	breites unaufgelöstes P	3	3897,6	25657	Metall bei 38970
	" " "	2	3901,3	25632	
	" " "	1	3903,9	25615	
	" " ×	1	3906,2	25600	
B_β sw	aufgelöstes P, unscharf	2	3918,9	25517	
	" " "	2	3922,2	25496	
	" " "	2	3925,5	25474	
	" " " ×		3927,1	25464	
	" " "	2	3928,7	25454	
	unaufgelöstes P	1	3931,2	25437	
A_{aa} sehr st, gleichmäßig abfallend	P, auch × sehr sf	6	3936,62	25402,4	King 3937
	" "	6	3937,38	25397,7	
	verdecktes P	4	3940,5	25378	
	" "	2	3943,4	25359	
B_{aa} wie A_{aa}	P, auch × sehr sf	6	3961,06	25245,9	King 3962
	" "	6	3961,85	25240,8	
	verdecktes P	4	3964,3	25225	
	" "	2	3962,5	25205	
A_b st verstärkt durch Metall-Bd	P, aufgelöst	3	3984,24	25098,8	
	" "	4	3987,12	25080,8	
	P, unaufgelöst	4	3990,36	25060,5	
	×		3995,3	25030	King 3992
B_b wie A_b, aber schwächer	unaufgelöstes P	3	4008,86	24944,8	
	" "	4	4012,00	24925,2	
	" "	4	4015,36	24904,4	
	×		4019,6	24878	King 4014
A_c sw sehr dif	Spur (vielleicht K)		4038,8	24760	
	" " "		4040,4	24738	
	×		4046,3	24714	

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
B_c stärker wie A_c	dif K		4063,0 4074,4	24612 24544	
A_d sehr sw dif	×		4098,4	24400	
B_d sw dif undeutl. durch Metall-Bde	dif K ×		4124,5 4136,5	24245 24175	
Spurne von A_e und B_e					

Strontiumbromid.

Die ultravioletten Bänder von Strontiumbromid sind ähnlich denen des Chlorids und von etwa gleicher Stärke oder vielleicht etwas stärker. Sie liegen in einer Gegend dicht auf der roten Seite der Chloridbänder. Die Bänder sind scharf auf einer großen Strecke und bilden Serien, wie später besprochen wird (§ 12). Die Köpfe sieht man bei einigen Bändern doppelt, aber die Komponenten liegen zu nahe, um einzeln gemessen zu werden, wahrscheinlich näher als 0,5 A. In den meisten Fällen zeigt nur die Breite des Kopfes an, daß er doppelt ist.

Bänder und Linien, welche nicht zum Bromid gehören, aber im Spektrum erscheinen, finden sich in der Tabelle 5. Die starken Bromidbanden im Rot und Orange wurden nur mit dem Auge beobachtet; die ultravioletten Banden sind, soviel ich weiß, früher nicht photographiert worden.

Tabelle 7.

Strontiumbromid.

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Metall oder Bromid	sehr sw Bd K abs R	0	3879,0	25780	
	″ ″ ″ ″ ″ ″	0	3918,5	25520	
	×		3927,2	25463	
A_δ sehr sw	sw K abs R	0	3962,0	25240	
	×		3969,9	25190	
A_γ Ziemlich sw, daher durch Metall-Bd verstärkt	sw K breit (unaufg. P)	1	3990,7	25058	
	″ ″ ″ ″ ″	1	3993,2	25042,6	
	×		4000,5	24997	

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
B_δ sehr sw	sehr sw K abs R	0	4013,0	24919	
A_β stark, verstärkt durch Metall-Bd	breiter K (unaufgel. P)	2	4021,18	24868,3	
	„ „ „ „	3	4023,22	24855,8	
	„ „ „ „	2	4025,26	24843,2	
	„ „ „ „	1	4027,1	24832	
	×		4028,4	24824	
	„ „ „ „	1	4028,5	24823	
B_γ sw	„ „ „ „	0	4042,9	24735	gestört durch Kalium-Linie.
	„ „ „ „	2	4044,7	24724	
	„ „ „ „	1	4046,7	24711	
	„ „ „ „	1	4048,8	24699	
	„ „ „ „	1	4051,1	24685	
A_a sehr st gleichmäßig abfallend	„ „ sf ×	6	4054,40	24664,6	
	„ „ verdeckt	5	4056,7	24650,5	
B_β ziemlich st	„ „	2	4073,89	24546,5	
	„ „	3	4075,87	24534,7	
	×		4079,7	24511	
A_b stark	breiter K (unaufgel. P)	2	4090,11	24445,2	
	„ „ „ „	3	4091,80	24439,1	
	„ „ verdeckt	3	4093,5	24429	
	„ „ „	3	4095,0	24420	
	×		4095,2	24419	
B_{ak} sehr st gleichmäßig abfallend	„ „ sf K ×	6	4108,00	24342,7	
	„ „ verdeckt	5	4109,6	24343	
A_c sw	„ „	2	4127,9	24225	
	„ „	2	4129,5	24216	
	„ „	2	4131,1	24207	
	×		4135,7	24180	
B_b st mit sfm K	„ „	3	4144,55	24128,1	
	„ „ verdeckt	3	4146,3	24118	
	×		4149,7	24098	
A_d verstärkt durch Metall-Bd	gemeinsam K	1	4167,7	23994	st. Metall-Bd. bei 4167,4
B_c st, sehr dif	dif undeutlich K	1	4185,0	23895	
	×		4193,0	23848	
Ziemlich st, sehr dif A_e B_d	sehr sw dif K	0	4212,0	23742	
	sw dif K	1	4223,5	23677	
	×		4237,1	23601	
B_e sw, sehr dif	sw dif, K undeutlich gemacht durch Flammenband	0	4267,8	23431	st. Metall-Bd. bei 4281,4
	×		4284,1	23342	

Strontiumjodid.

Dieses Spektrum enthält die Bänder und Linien der Tabelle 5, Bänder im Orange und die folgende starke Gruppe im Indigoviolett. Diese violetten Banden wurden vor langer Zeit von Lockyer, 1873, gezeichnet, aber ich glaube nicht, daß sie jemals photographiert sind. Lockyer erhielt diese Bänder gleichzeitig mit den starken orangefarbigen Bändern, als das Salz durch einen schwachen Funken in Wasserstoff erregt wurde. Wenn auch seine Wellenlängen nicht genau mit meinen übereinstimmen, so ist doch der allgemeine Verlauf der Bänder der gleiche, und ich zweifle nicht, daß es sich um dieselben Bänder handelt.

Diese Jodidbänder sind ähnlich denen des Bromids und Chlorids, d. h. sie bilden die Serien, welche in § 12 besprochen sind, und haben die Struktur der Bänder von Calciumchlorid. Gleich den Bändern von Calciumjodid haben sie so strenge Struktur, daß die besonderen Köpfe eines Bandes nicht zu erkennen sind, sondern nur vermutet werden können aus der allgemeinen Struktur, der Veränderung der Intensität, und dem Aussehen des Kopfes eines Bandes. Diese Köpfe sind im ganzen sehr scharf, aber nicht so scharf wie eine Spektrallinie.

Tabelle 8.

Strontiumjodid.

Bemerkungen		i	λ	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$	Bemerkungen
	sehr sw dif Bd abs R (A_η oder Metall)	0	4159,7	24040	Von 4200 bis 4400 infolge der Leucht-gas-Bden ziemlich undeutlich
A_ζ sehr sw	Metall-Bd 4167,4 ist verstärkt bei	0	4175,4	23950	
A_ε sehr sw	sehr sw dif K, abs R	0	4198,0	23821	
A_δ sehr sw	Spur (Ke oder von Flammenspektrum herrührend)	1	4217,3	23712	
		1	4221,3	23689	
		1	4224,2	23673	
	×		4228,9	23647	Lockyer
sw $\{A_\gamma, B_\eta\}$	sw dif K, abs R	1	4248,5	23538	
	sw Zunahme der Intensität, auch ×		4255,8	23497	4261
A_β u. B_ζ ziemlich st	dif K	2	4276,7	23382	
	plötzl. Zunahme infolge der Metall-Bde, auch ×	3	4283,0	23348	4293
B_ε sehr sw	sehr sw dif K abs R		4298	23267	

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^9$	Bemerkungen
					Lockyer
Aaa st und gleichmäßig abfallend	st sf K; sehr enges P; ×	6	4306,3	23222	4316
Bδ sehr sw	sehr dif sw K; abs R	1	4323,8	23128	
Ab u. Metall stark	1. K sehr sf; sehr enges P	4	4338,2	23051	
	2. K oder K von Metall-Bde um 4341,4 (sehr enges P)	4	4340,5	23039	4360
	×		4342,5	23028	
Bγ sw	sw dif K; angedeutet durch Intensitätszunahme von Ab	2	4351,5	22981	
Ac sw	ziemlich sw dif K	2	4373,8	22864	
Bβ st	st K, etwas undeutl.	4	4380,2	22830	4404
	×		4382,2	22820	
Ad	Spur	1	4408,2	22685	
Baa sehr st, gleichmäßig abf.	sf st K; auch ×	6	4411,6	22668	4430
sehr sw {Bb, Ae}	1. K zieml. sf	5	4445,9	22493	4466
	2. K; getrübt	5	4448,2	22481	
	×		4449,3	22476	
st {Bc, Af}	1. K; etwas dif [d?][1])	4	4481,8	22312	4510
	2. K; überlagert [d?][1])	4	4485,1	22296	
	×		4486,0	22291	
Bd dif sw	sehr dif K	2	4519,4	22127	
	dif K; Metall; auch ×	2	4524,7	22101	

§ 6. Salze von Baryum.

Banden und Linien dem $BaFl_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$ und BaJ_2 gemeinsam.

Verunreinigungen: Na, Ca, CaO, Sr, Fe, Mn, K.

Flammenlinien von Baryummetall: Manche Metallinien sind zweifellos verdeckt durch die vielen starken Metall- und Oxydbanden, welche sich durch das Gelb und Grün erstrecken. Folgende Linien wurden identifiziert:

[1]) Das doppelte Aussehen einiger Köpfe, namentlich der diffusen, kann von verstärkten Paaren der Metallbanden herrühren.

Flammenlinien von Baryum.

i				λ	Bemerkungen
Fl_2	Cl_2	Br_2	J_2		
3	2	6	5	3501	
6	3	8	7	3892	
4	2	6	4	3994	
15	9	18	17	4131	
4	1	5	3	4283	
20	15	30	25	4554	
(2)	(2)	(7)	(5)	4934	vielleicht eine verstärkte Bandenlinie
200	100	200	200	5534	
(15)	(8)	(15)	(15)	5619	„ „ „ „
(8)	(6)	(10)	(10)	5778	„ „ „ „

Bänder: Auf allen Baryumphotographien sind die wohlbekannten Oxydbänder im Gelb und Grün sehr stark. Auch erscheint eine schwache Gruppe, die sich durch Blau und Violett erstreckt. Diese beiden Gruppen, welche scheinbar vollkommen getrennt sind, können durch eine passende Gruppierung in Serien in einem System untergebracht werden, welches nur durch eine besondere Schwächung der Intensitätskurve der Serien gespalten erscheint. Alle, mit Ausnahme der schwächsten und sehr unscharfen Banden beider Gruppen, sind in diesem System, welches an anderer Stelle besprochen wird, vereinigt. Die Bänder dieses Systems schreibe ich aus früher besprochenen Gründen dem Baryummetall zu. Alle sind nach Rot abschattiert und sind meistens in unscharfe Linien aufgelöst. Die Auflösung ist sehr deutlich in den starken gelbgrünen Banden, wobei die Linien größeren Abstand erhalten und schärfer werden, je weiter sie vom Kopf abrücken. Einige Bänder scheinen aus Paaren zu bestehen, aber wegen des Übereinanderfallens der Bänder und der Unmöglichkeit, die Köpfe aufzulösen, ist diese Frage zweifelhaft. Im Blau und Violett scheinen die Banden aus Serien von Paaren zu bestehen, welche mit abnehmendem Abstand nach Rot hin verlaufen, wobei die engen Bänder ähnlich denen sind, welche die Baryumfluoridbänder bilden. Dieses bandartige Aussehen der Linien kann aber vielleicht auch dadurch hervorgebracht sein, daß eine Serie von unaufgelösten Linien unter ihnen liegt. Im ganzen erinnern mich die Banden an diejenigen, welche in einem Plückerrohr mit Schwefel auftreten: sie sehen sehr einfach aus mit kleiner Dispersion, aber sie lösen sich in tausende von Linien, wenn man sie mit einem 5 m Gitter untersucht.

Zwischen diesen beiden Gruppen von Metallbändern liegen zwei

Flecken bei 4860 und 5120 mit Serien von schmalen Bändern dazwischen. Diese Gruppe ist ähnlich der Oxydgruppe von Sr, Ca und Mg und gehört wahrscheinlich zu Baryumoxyd. Der Fleck bei 5120 und die meisten Bänder zwischen beiden Flecken werden durch die Metallbänder so undeutlich gemacht, daß man keine Einzelheiten messen kann. Der Fleck bei 4860 aber liegt auf einem verhältnismäßig freien Grund und besteht hauptsächlich, wie die folgende Tabelle zeigt, aus vier Bändern, welche scheinbar entstehen durch die Übereinanderlagerung von Bändern, die in einer Serie nach Rot hinlaufen und nach Rot abschattiert sind, und anderen Banden, welche in einer Serie nach Violett laufen und eben dahin abschattiert sind.

Da die scheinbare Schärfe der Metallbandköpfe erheblich variiert, sind in der folgenden Tabelle Zahlen beigefügt, die die Schärfe bezeichnen, wobei 1 sehr unscharf bedeutet und 4 scharf. Die Intensitäten, geschätzt durch den Kontrast bei der Überlagerung der Banden, sind durch Zahlen von 1—10 angedeutet, wobei 1 ein eben sichtbares Band bedeutet. Die meisten Bänder wurden in der vorhin angegebenen Weise gemessen; aber die schwächsten, welche erst bemerkt wurden, als das allgemeine System der Banden entdeckt war, und welche zu schwach sind, um bei starker Vergrößerung sichtbar zu sein, wurden direkt interpoliert mit einem schwachen Vergrößerungsglas und einer passenden Teilung nach den benachbarten Eisenlinien. In diesen Fällen ist nur die ganze A gegeben.

Tabelle 9.

Gemeinsame Banden in $BaFl_2$, Cl_2, Br_2 und J_2.

Beschreibung	Schärfe	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Die sämtlichen Bänder, die nicht anders bezeichnet sind, sind Metall-Bde abs R	1	1	3813,2	26225	
	1	1	3636,2	26067	
	1	1	3856,1	25933	
	1	1	3878,8	25781	
	1	1	3886,5	25730	
	1	1	3907,1	25594	
	1	1	3929,6	25448	
	1	1	3959,3	25257	
	1	1	3973,4	25168	
	1	1	3986,4	25085	
	1	2	3992,4	25048	
	1	1	4002,4	24985	
	1	1	4008,4	24948	
	1	1	4019,4	24879	
	1	2	4039,9	24753	
	1	1	4058,4	24640	

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Beschreibung	Schärfe	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
	1	2	4063,4	24610	
	1	1	4070,5	24567	
	1	1	4079,9	24510	
	1	1	4088,3	24460	
	2	3	4099,3	24397	
	1	2	4105,1	24360	
	1	1	4114,2	24306	
	1	1	4129,5	24216	
	1	2	4135,7	24180	
	1	1	4145,1	24125	
	1	1	4152,0	24085	
	1	1	4157,8	24051	
	1	2	4169,4	23984	
	1	2	4176,9	23941	
	1	2	4194,2	23842	
	1	2	4209,5	23756	
	1	1	4219,2	23701	
	1	1	4229,2	23645	
	1	3	4255,2	23501	
	1	2	4262,1	23463	
	1	2	4268,4	23428	
	1	2	4278,4	23373	
	1	1	4288,0	23321	
	1	2	4291,6	23301	
	1	1	4303,1	23239	
	1	1	4311,6	23193	
	1	1	4320,9	23143	
	1	2	4336,0	23063	
	2	2	4346,3	23008	
	2	1	4356,1	21956	
	1	2	4376,3	22850	
Teilweise aufgelöste Paare	2	3	4384,8	22806	
" " "	1	1	4395,2	22752	
" "	1	1	4415,6	22647	
" "	2	2	4425,7	22595	
" " "	2	3	4434,4	22551	
	1	1	4446,8	22483	
" "	2	3	4474,2	22350	
" "	4	3	4485,77	22292,7	
" "	2	3	4513,6	22155,2	
" "	4	4	4526,40	22092,7	
" "	2	2	4538,0	22036,1	
" "	2	2	4550,6	21975,4	
" " "	4	4	4567,62	21893,2	
" "	2	4	4581,4	21827,5	
" "	1	2	4599,6	21741	
" "	1	?	4608,4[1]	21700	[1] Die Intensität der Bde 4608,4 ist fraglich gemacht durch die Linie bei 4607,5
" "	1	2	4611,9	21683	
" " "	3	4	4623,27	21629,8	
" "	2	4	4637,8	21562	
" "	2	3	4665,2	21435	
" "	3	5	4680,8	21364	
" "	2	1	4702,2	21267	
" "	1	2	4709	21238	

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Beschreibung	Schärfe	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Teilweise aufgelöste Paare	4	3	4723,32	21171,5	
„ „	4	4	4742,0	21088	
„ „	2	2	4769,4	20967	
„ „ „	4	4	4786,56	20891,9	
„ „	1	1	4820,8	20743	
„ „ „	3	2	4831,34	20698,3	
vielleicht Oxyd abs R	1	3	4842,8	20649	
Oxyd-Flecke: Stufe { abs R	2	6	4851,5	20612	
abs V }	2		4852,8	20607	
„ { abs R	2	6	4856,8	20590	
abs V }	2		4858,3	20583	
„ { abs R	2	6	4863,5	20561	
abs V }	2		4865,0	20555	
„ { abs R	2	6	4868,4	20541	
abs V }	2		4869,9	20534	
„ { abs R	2	4	4873,7	20518	
abs V }	2		4875,9	20509	
„ abs V	2	3	4879,9	20492	
„ abs V	2	2	4884,2	20474	
„ abs V	2	3	4888,4	20457	
Schwache nicht gemessene Andeutungen von Oxyd-Bde; Metall-Bde. mehr oder weniger gestört durch Oxyd-Bde. abs R	2	2	4896,5	20423	
„	1	2	4931,0	20280	
„	2	2	4942,5	20232,7	
„	1	1	4949,0	20206	
„	1	3	4965,6	20138,3	
„	1	2	5012	19952	
Von 5090 bis 5150 ist ein Oxydfleck wie oben. Die Details sind aber nicht meßbar; „	1	1	5061	19759	
„	3	4	5086,51	19659,8	
„	1	1	5104	19592	
„	1	1	5134,0	19478	
Von Bd 5086,5 bis zum Tabellende sind die sämtl. stärkeren Bde aufgelöst und bilden ein kontinuierliches Gewirr von unscharfen Linien	1	1	5185	19286	
	2	6	5214,5	19177	
	1	1	5233	19109	
	1	1	5264	18997	
	1	2	5302,6	18859	
	1	1	5318	18804	
	2	8	5349,7	18692,5	
	1	2	5366	18636	
	1	2	5388	18560	
	1	1	5403	18508	
	1	2	5419	18454	
	1	1	5440	18382	
	1	3	5454	18335	
	1	1	5467	18292	
	4	10	5492,70	18206,0	
	1	3	5507	18159	
	1	3	5544,5	18036	
	2	5	5601,5	17852	
	3	10	5644,3	17717	
	1	2	5659,0	17671	
	1	1	5680	17606	
	4	8	5700,87	17541,2	
	1	3	5757,0	17370	
	1	5	5806,5	17222	
	1	5	5864,4	17052	

Baryumchlorid.

Das Flammenspektrum von Baryumchlorid enthält außer den Bändern und Linien der vorhergehenden Tabelle 9 nur die bekannten Chloridbänder im Grün. Diese Bänder, welche von Mitscherlich und Lecoq gezeichnet wurden, erscheinen als 6 unscharfe Streifen oder Flecken; und King, 1905, beschreibt sie im Spektrum von Baryumchlorid im elektrischen Ofen in folgender Weise: „Während die Bänder ihren Kopf offenbar auf der violetten Seite haben, zeigen die einanderfolgenden Glieder der Gruppe eine Verschiebung des Maximums der Intensität in jedem Band. Das erste Band am roten Ende der Gruppe hat das Maximum der Intensität im Kopf, welcher so stark ist, daß er unscharf wird. Das zweite Band hat einen scharfen Kopf mit einer erheblichen Abschattierung nach Rot. Im dritten Band ist die ganze Struktur in feine Linien von nahezu gleichem Abstand aufgelöst, wobei der Kopf stärker und umgekehrt ist. Beim vierten Band ist das rote Ende, welches wir den Schwanz nennen können, viel stärker als der Kopf, welcher aber noch sichtbar ist. Beim 5. Band ist die Intensität mehr im Schwanz konzentriert und nur eine Spur der Mitte ist sichtbar, während im 6. Band nur der Schwanz zu sehen ist." Wegen der Unklarheit, welche durch die Metall- und Oxydbanden hervorgebracht wird, erschienen die Chloridbänder in meinen Photographien des Bandenspektrums nicht wie sie oben beschrieben sind. Als ich aber eine Photographie der Bogenflamme herstellte, welche entstand, als ich einen Salzhaufen auf einer Porzellanplatte zwischen zwei Kohlestäbe zum Sieden erhitzte, erschienen die Bänder deutlich und nahe entsprechend der Beschreibung von King. Um die Flamme so kühl wie möglich zu erhalten, wurden die Kohleelektroden erheblich über die Porzellanplatte erhoben, nachdem das Salz zu kochen begonnen hatte. Der Bogen bildete eine breite Flamme, welche an der Oberfläche des flüssigen Salzes haftete, und die glühenden Dämpfe dicht über der Oberfläche müssen erheblich niedrigere Temperatur gehabt haben, als im gewöhnlichen Bogen. Obgleich die Bänder annähernd wie oben beschrieben werden können, glaube ich nicht, daß damit ihre wirkliche Struktur dargestellt ist. Das erste Band nach Rot hin hat deutlich keinen sehr starken Kopf, sondern ist ein breites Band mit einer scharfen Kante nach Rot, ganz ebenso wie das dritte Band, nur ist es verstärkt und wird deutlich gemacht durch ein breites Metallband. Das zweite

Band entspricht der Beschreibung von King. Das dritte Band ist aufgelöst und entspricht der Beschreibung von King, nur daß der Teil, welchen King Kopf nennt, von ihm abgetrennt ist und ein viertes Band bildet, welches ähnlich dem zweiten, aber viel schwächer ist. Das vierte Band von King mit einem sehr starken Schwanz scheint mir ein Oxydband zu sein, an dessen roter Kante ein starkes Band ähnlich dem zweiten aufgelagert ist. Daß der größte Teil desselben, außer dem Schwanz, entweder zum Oxyd oder zum Metall selbst gehört, wird deutlich, wenn man die Photographie auf eine des Oxyds legt. Aber bei 5100,5 sieht man eine weitere Verstärkung des Bandes, welche einen schwachen Chloridkopf anzeigt. King gibt keine Wellenlängen an, aber ein schwaches Band, welches dem Aussehen nach seinem 5. Band entspricht, wird durch die Übereinanderlagerung eines Chloridbandes und eines Oxyd- oder Metallbandes gebildet. Der übrigbleibende unscharfe Schwanz ist vorhanden und erscheint viel stärker in einem Bogenspektrum von Baryumoxyd, gehört daher nicht zum Chlorid. Die Intensitäten und das Aussehen der Bänder werden in der Flamme erheblich verändert durch die Gegenwart der starken Metall- und Oxydbänder. Aber wenn man die störenden Bänder durch einen Vergleich mit den Spektren der anderen Baryumverbindungen eliminiert, können die Bänder zu guter Übereinstimmung mit den Bändern des Bogens gebracht werden. Die folgende Tabelle 10 enthält Messungen aus der Flamme und dem Bogen. Die Differenzen sind so klein, daß sie sich leicht erklären lassen durch die Störung der Flammenköpfe durch Linien der Metallbänder. Das Bogenspektrum ist nicht unter dem Mikroskop gemessen, sondern es wurde nur eine Schätzung bis auf 1 A durch Vergleich mit einem übergelegten Eisenspektrum ausgeführt.

Eine Betrachtung der Schwingungszahlen der Bänder, welche an anderer Stelle ausführlicher vorgenommen wird, und das allgemeine Aussehen deuten darauf hin, daß die Bänder zwei nahezu identische Triplets bilden, wobei das nach Rot gelegene etwas stärker ist. Das bei 5100,5 gefundene Band ist dabei ausgelassen; es bildet mit dem Triplet größerer Wellenlängen eine Serie. Wenn man das andere Triplet als eine Serie von nur drei Gliedern betrachtet und das stärkste Band jeder Serie als Hauptband nimmt, so ist die Analogie mit dem typischen Calciumchloridsystem vollständig. In der folgenden Tabelle sind die Bezeichnungen in Analogie zu Calciumchlorid gegeben.

Die Eigentümlichkeit dieser Baryumserien besteht in dem außerordentlich schnellen Abfall der Intensität nach beiden Seiten vom Hauptband, und in der Tatsache, daß die Bänder ihre Abschattierung nach Rot vertauschen in eine solche nach Violett, wenn man das Hauptband passiert von Violett nach Rot. Diese letzte Eigentümlichkeit läßt sich leicht erklären, wenn die Bänder nach dem allgemeinen Plan gebaut sind, welcher für alle Banden der Verbindungen gilt, wie weiterhin besprochen wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Triplets die drei stärksten Bänder von Serien bilden, wird vermehrt durch die Tatsache, daß sowohl die ersten wie die zweiten Differenzen sich angenähert vorhersagen ließen durch eine Betrachtung der gleichen Größen bei den Verbindungen von Strontium und Calcium. Diese Bemerkung gilt auch für Baryumbromid, bei welchen zwei ähnliche aber engere Triplets gefunden wurden. Der Abstand der beiden Serien A und B, welcher später besprochen wird, zeigt auch eine Analogie zu den typischen Chlorcalciumserien.

Lecoq, 1874, bemerkte in dem Spektrum eines Funkens, der nach einer Lösung von Calciumchlorid übersprang, sechs schwache Bänder neben den sechs starken Flammenbändern. Drei derselben entsprechen Oxydbändern, eines dem neuen oben erwähnten Flammenband, und die übrigen zwei passen zu dem roten Ende der Chloridserien, so daß die A und B-Serie auf 4 und 5 Glieder erweitert wird.

King erwähnt eine neue Gruppe von Baryumchloridbändern im Ultraviolett zwischen 3646 und 3961. Sie sind bei mir nicht sichtbar, aber merkwürdigerweise erscheinen Bänder in fast genau derselben Lage in dem Flammenspektrum von Baryumbromid.

Tabelle 10.

Baryumchlorid.

	Beschreibung		i	Flamme λ	i	Bogen λ	Flamme $\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$	Lecoq λ	Bemerkungen
A_β	⌈ sm dif K abs R	×	2	5066	2	5066	19739	(ε) 5064	
B_γ	⟋ sm dif K abs R	×	1	5100,5	2	5101	19606	5105[1]	

[1] Diese Wellenlängen beziehen sich auf schwache Banden, die Lecoq gefunden hat, wenn der Funke nach einer Lösung von $BaCl_2$ überspringt.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

	Beschreibung	i	Flamme λ	i	Bogen λ	Flamme $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Lecoq λ	Bemerkungen
$A_{a\alpha}$	Mitte einer umgekehrten oder d K; × einer gleichmäßig abfallenden, unaufgelösten Bde. Abstand der K-Komponenten 3,5 A	10	5137,8	9	5136	19465	(β) 5136	Morse[2]) 5134,0
B_β	Enges K·P oder umgekehrter K abs R; ×	4	5168,9	3	5167	19346	(δ_2) 5171	Morse[2]) 6167,0
	Viol. Rand			2	5190			
	Flaches Band, anscheinend nach keiner Richtung abschattiert. × Im Bogen in viele Linien oder Bd-Ke aufgelöst, abs R. Abstände 1,8 A	2	5206	3	5202	19209	(δ_1) 5205	
	Roter Rand	2	5214,8	3	5214	19176		
A_b	In Flamme durch Metall-Bden undeutlich.							
$B_{a\alpha}$	Mitte von d oder umgekehrter K, abs R; ×	10	5242,2	10	4242,5	19076	(α) 5242	Morse[2]) 5242 Eder und Valente 5243
	Viol. Rand			5	5303			
	Ebenso wie A_b, aber im Bogen nicht aufgelöst; ×	6	5316	6	5313	18811	(γ) 5313	E. u. V. 5314
B_b	Roter Rand in Bogen K in Flamme abs V	6	5321,6	6	5324	18791		Morse[2]) 5325
							5385[1]) 5404[1])	

Baryumbromid.

Das Spektrum von Baryumbromid enthält, ähnlich dem Chlorid, außer den Bändern von Oxyd und Metall sechs starke charakteristische Bänder im Gelbgrün. Sie liegen dicht an der roten Seite der Chloridbänder und sind etwas unschärfer als diese. Ein Versuch, sie im Bogen schärfer zu erhalten, war vergeblich. Die Bänder bilden zwei Triplets, ähnlich den Chloridtriplets, aber der Abstand zwischen den Gliedern jedes Triplets ist kleiner, und das Aussehen des Hauptbandes ist anders. Dieses Band ist sozusagen nach beiden

[1]) Vgl. Anm. 1 der vorhergehenden Seite.

[2]) Banden im Spektrum des Wehnelt-Unterbrechers mit Pt-Spitze in $BaCl_2$-Lösung. Morse, 1904.

Richtungen abschattiert. Das würde nach Analogie der typischen Calciumchloridserie bedeuten, daß schmalere Bänder, die es zusammensetzen, übereinander fallen. Die Bänder, welche auf der violetten und roten Seite des Hauptbandes liegen, sind nach Rot resp. Violett abschattiert. Das nach Violett abschattierte Band fällt langsam ab, und ist somit ähnlich dem entsprechenden Baryumchloridband. Zu beiden Seiten der sechs starken Bänder liegt je ein schwaches Band; sie bilden ein viertes Glied jeder Serie Schwache Verstärkungen in den Metallbändern deuten auf die Möglichkeit eines fünften und sechsten Bandes in der B-Serie.

Im Ultraviolett erscheint eine neue und sehr schwache Bänderserie, welche sehr nahe der schwachen ultravioletten Gruppe entspricht, die King im elektrischen Ofen für Baryumchlorid fand Wahrscheinlich ist diese Serie nicht identisch mit der Gruppe von King, sondern entspricht ihr für Bromid, weicht aber in der Lage von den Chloridbändern nur wenig ab. Diese Bänder bilden angenähert eine Serie, in welcher die nach Rot liegenden Bänder nach Violett abschattiert sind, die nach Ultraviolett liegenden nach Rot. Aber da sie sehr schwach sind und da die lange Serie von Baryummetall in dieser Gegend beginnt, kann die Verschiebung des Punktes maximaler Intensität davon herrühren.

Tabelle 11.

Baryumbromid.

	Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Lecoq	Bemerkungen
A_γ	sw K ×	1/2	5095	19627	5102	
A_β	dif K abs R ×	2	5152,7	19407	(ε) 5149	
A_{aa}	K (enges P?) abs R und V ×	8	5208,2	19201	(β) 5206	
	Flaches undeutliches Bd ×	4	5248,5	19053	(δ_2) 5249	
A_b	Roter Rand	4	5260,6	19009		
B_b	K abs R, enges P	4	5301,5	18863		
	×	4	5302,7	18859	(δ_1) 5304	
B_{aa}	Wie A_{aa}	10	5360,3	18656	(α) 5358	
	Wie A_b ×	6	5410,4	18483	(γ) 5410	
B_b	Roter Rand, sehr undeutlich	6	5416,3	18463		
	×	1	5456	18325	5458	
B_c	Sehr dif K abs V	1	5470	18282		
B_d?	Schwache Verstärkungen		551			
B_e?	der Metallbande		556			

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Beschreibung		i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Bei starkem Überexponieren der vorhergehenden Bden erscheinen folgende, deren Intensitätsangaben im Vergleich mit den vorhergehenden stark übertrieben sind.					King 05 El. Öfen-spektren von $BaCl_2$:
sehr sw dif K abs R		1	3548,4	28182	
dgl.		1	3631,3	27538	3646 „diffuse“
Schwanz? sm sw Streifen abs R		2	3696,4	27054	3694 „diffuse“
	×	2	3696,5	27052	
Schwanz? sm etw st K abs R		3	3716,3	26909	
	×	3	3719,4	26886	3725 „diffuse“
sw nicht sehr breite Bd	×	2	3754,5	26634	
sehr sw dif K abs V		1	3770,8	26519	3768 „diffuse“
Schwanz? oder K abs R		2	3777,1	25476	
ziemlich st Bd mit sw K	×	3	3789,2	26391	
abs V		2	3796,2	26342	
Schwanz? oder sehr sw K abs R		1	3804,9	26282	
Bd wie vorige	×	3	3821,3	26169	3822 „fairly strong“
K abs V		3	3829,7	26112	
schwächer abs wie vorige Bd	×	4	3858,7	26916	
K abs V		4	3861,7	25895	3872 „red edge“
sw K abs V	×	3	3891,0	25701	
		3	3893,0	25687	
	×	2	3922,0	25497	3922 „red edge“
dgl.		2	3923,2	25489	
dgl.	×	1	3944,4	25352	3961 „faint“

Baryumjodid.

Baryumjodid zeigt nur zwei charakteristische Bänder, aber sie sind sehr breit und unscharf, und Verstärkungen deuten an, daß jedes ein Triplet sein kann, welches zu einem Bande verschmolzen ist. Jedes Band ist stärker auf der roten Seite und daher abschattiert nach Violett. Man kann die Analogie zu den Triplets des Bromids und Chlorids und zu der typischen Calciumchloridserie aufrecht erhalten, wenn man die Intensitätskurve deutet als Hinweis auf drei Bänder, oder wenn man annimmt, daß auf beiden Seiten des Hauptbandes andere Bänder liegen, die zu schwach sind, um auf dem starken Grund zu erscheinen. Ein Vergleich mit der ersten und zweiten Differenz bei den anderen Verbindungen würde ungefähr

hinweisen auf ein Band, im Abstand von 20 A nach Rot und in einem solchen von 30 A nach Violett bei jedem Hauptband. Diese Werte sind zwar ähnlich denen, welche die Intensitätskurve ergibt, nämlich 4,6 und 17,3 A, aber doch erheblich größer.

Tabelle 12.

Baryumjodid.

		Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
dif Bd abs V	A_β (?)	Verstärkung abs R	2	5366,0	18636	
		Andeutung von sm Bden abs V		5372,9	18612	
				5376,6	18599	
				5379,9	18588	
		×	7	5380,6	18585	Lecoq (β) 5376
	A_α	K abs V; wahrsch. K von Haupt-Bd	7	5383,8	18576	
	A_b (?)	dif K abs V	3	5388,0	18560	
	B_β (?)	Verstärkung abs R	2	5594,0	17876	
		Andeutungen schmälerer Banden		5603,3	17846	
				5606,3	17837	
				5607,9	17832	
		×	10	5608,5	17830	Lecoq (α) 5607
				5609,9	17825	
	B_α	Bd, K abs V; wahrscheinl. Haupt-Bd	10	5611,3	17821	
	B_b (?)	dif K abs V	7	5615,7	17807	

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Mitteilungen aus der Technik.

Der Firma C. A. Steinheil Söhne, München, wurden bei der Prämiierung der Bayrischen Jubiläums-Ausstellung in Nürnberg zwei goldene Medaillen in den Gruppen für „Photographie", bzw. „Wissenschaftliche Instrumente" zuerkannt.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Lichtdruck und Gravüre zu München (Direktor Emmerich). Programm für die Abendunterrichts-Cyklen im Winter 1906/07. — Jahresbericht über das 6. Schuljahr 1905/06. — Prospekt über die vom Kuratorium beschlossene räumliche Erweiterung. — Die Anstalt erhielt auf der Nürnberger Landesausstellung die Goldene Medaille für die ausgestellten Schülerarbeiten.

Wratten & Wainwright, London. Prospekt über Trockenplatten, speziell über „Wrattens Panchromatische Platte", deren bis fast 700 $\mu\mu$ gehende Empfindlichkeit durch Reproduktion von Probeaufnahmen belegt wird.

Charles Mendel, Paris. Katalog über photographische Werke und Zeitschriften.

Der „Photographischen Gesellschaft in Wien" ist die Führung der Bezeichnung „Kaiserlich Königlich" im Titel bewilligt worden.

Carl Zeiß, Jena. Beschreibung eines von Dr. F. Löwe konstruierten Stativs für Handspektroskope.

Die „Commission permanente des Congrès Internationaux de Photographie" wird im Auftrag der „Union Internationale de Photographie" im Oktober 1907 einen „Congrès de la Documentation photographique" in Marseille abhalten. Vorsitzender: General Sebert, Sekretariat: Paris, 51, Rue de Clichy.

Richard Eckstein Nachf., Berlin. „In paradiesischer Schönheit." Farbige Reproduktionen nach Aufnahmen des Malers M. Schneider. Bildformat 20 : 26 cm.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 9.

Die Bandenspektra nahe verwandter Verbindungen.

Von Charles Morgan Olmsted.

Mit 3 Figuren.

(Fortsetzung und Schluß.)

§ 7. Die Fluoride von Ca, Sr, Ba.

In den Fluoridspektren von Ca, Sr und Ba konnten keine Bänderserien gefunden werden, welche denen der übrigen Haloide entsprachen. Die scharfen Bänder in Gelb und Grün, welche neuerdings von Fabry, 1905, untersucht wurden und in der Einleitung erwähnt sind, sind auch in der Flamme sehr stark und zeigen viel Einzelheiten. Ich habe sie aber nicht gemessen, da eine Spezialuntersuchung der Bogenspektra dieser Fluoride augenblicklich in diesem Institut ausgeführt wird. Die Fluoride sind wenig flüchtig und zeigen im Bogen starke, scharfe Spektra, welche mit großen Gittern photographiert werden können, so daß Messungen an Spektrogrammen mit dem von mir benutzen Gitter überflüssig erscheinen.

Da das Flammenspektrum von Strontiumfluorid neue, aber schwache Bänder im Ultraviolett zeigt, dicht neben der ultravioletten Seite der Chloridbanden, wurden langdauernde Expositionen des Bogens aller der Fluoride gemacht, um noch weitere ultraviolette Bänder zu finden. Um eine Verschleierung der Films durch diffuses Licht bei so langen Expositionen zu vermeiden, wurde ein dünner Schirm von einer Lösung von Nitrosodimethylanilin in Glyzerin zwischen Quarzplatten vor den Spalt gesetzt. Es läßt die sichtbaren actinischen Strahlen nicht hindurch, wohl aber die ultravioletten. Auf diese Weise werden die ultravioletten Bänder stärker und zum Teil klarer bei Strontiumchlorid erhalten, als in der Flamme. Ein Teil der Bandengruppe ist aber durch die Cyanbanden verdeckt. Im Calciumchloridspektrum wurden Bänder zwischen 326 und 354 gefunden, welche im Flammenspektrum nicht auftreten; aber bei

Baryumfluorid konnten keine ultravioletten Bänder gefunden werden. In dem folgenden Vergleich der Flammen- und Bogenbanden haben nur die relativen Intensitäten der Bänder desselben Spektrums Wert. Aber auch eine Betrachtung der Expositionszeit gibt eine ungefähre Idee für die relative Stärke in Bogen und Flamme, da die Entwicklung nahezu die gleiche war.

Die folgenden vier Bänder bilden nahezu eine Serie. Die schmalen Bänder bilden Serien, welche nach Rot hinlaufen und einen Abstand von etwa 13 A haben. Die Komponenten des Kopfes haben einen Abstand etwa 2,5 A. Die schmalen Bänder sind nicht sehr deutlich, sogar in den zwei stärkeren Banden. Sie haben das Aussehen, als ob sie plötzlich endeten, oder als ob sie umgekehrt wären, nachdem sie eine Breite von etwa 6,5 A erreicht haben. Die breiten Bänder sehen gestreift aus, so als ob sie aus abwechselnden Emissions- und Absorptionsstreifen gebildet würden.

Tabelle 13.

Calciumfluorid.

Gelbgrüne Gruppe.

Bande	Flamme (expon. 30 m)		Bogen (expon. 1 m)	
	i	Beschreibung	i	Beschreibung
5147,0 / 5148,0 Fabry	1	Bd von 16 sw dif Ken abs R	5	20 sf d Ke abs R
		anfangs sehr sw, allmählich stärker, bis zu einem Maximum, nehmen dann wieder ab.		
5292,4 / 5294,2 Fabry	30	st Bd, sf d Köpfe, abs R	25	schärfer als in Flamme;
		Intensität rasch abfallend. Aus 19 d Ken abs R bestehend		Int. langsamer abnehmend. 27 d Ke gezählt.
		zuerst sf, aber bald dif		
		sw Streifen von 5308 bis 5316.		der sw Streifen nicht so stark wie in Flamme.
5830 angenähert	25	sm bandartige Linie, nach R verbreitert.	20	K einer Bde, die bei 5845 endet
5833 „	5	dif breiter K abs V	10	wie in Flamme

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Bande	Flamme (expon. 30 m)		Bogen (expon. 1 m)	
	i	Beschreibung	i	Beschreibung
5849,8 Fabry	7	dif sm Bd abs V	8	Ende einer aufgelösten Bde, die mit abnehmenden Abständen nach 5828 als Kopf läuft; 14 Ke sichtbar
5859 angenähert	6	dif sm Streifen	8	wie Flamme

Ultraviolette Gruppe im Bogen.

Ungefähre λ	i	Beschreibung
3257	1	K einer Bd abs R; aus 4 dif d Bden abs R bestehend. Größte Int. (1) am ersten und zweiten K.
3307	6	K einer Bd abs R aus 5 d Bden abs R gebildet. Maximum der Int. am ersten Kopf.
3372	3	K einer Bde, abs R, aus 7 d Bden abs R bestehend Maximum der Int. am 2. u. 3. sm Bde.
3451	1	K einer Bde abs R, gebildet von 9 Bden abs R. Maximum am 1. sm K.

Andeutungen von sm Ken bis 368 $\mu\mu$.

Tabelle 14.

Strontiumfluorid.

Gelbe Gruppe.

Bande	Flamme (expon. 30 m)		Bogen (expon. 1 m)	
	i	Beschreibung	i	Beschreibung
5623,3 / 5627,4 Fabry	10	Ähnlich wie Bd 5292,4 von $CaFl_2$. 22 ziemlich sf Ke.	5	Fast wie in Flamme; wahrscheinlich die Ke etwas schärfer.
5773,7 / 5781,6 "	100	Ähnlich wie Bd 5292,4 von $CaFl_2$ überexponiert; uur 4 Ke sichtbar.	50	K sehr sf; wohl schärfer als in Flamme. Bd etwas breiter als in Flamme.
5944 angenähert	2	sw dif Streifen	1	Wie in Flamme.

Das Strontiumfluorid-Flammenspektrum zeigt die Metall- und Oxydbänder der Tabelle 5 sehr deutlich. Über letztere sind die ultravioletten Fluoridbänder gelagert, welche die folgende Tabelle 15 aufzählt. Die Wellenlängen aller Bänder in dieser Gegend werden angegeben, da wegen der größeren Unschärfe der Oxydbänder in den Spektren der übrigen Haloide eine vollkommene Trennung der beiden Arten von Bändern unmöglich war. Die stärkeren Bänder können als zum Fluorid gehörig betrachtet werden.

Die Gegenwart der Fluoridbanden verändert die Oxydgruppe in eine Gruppe folgender Art:

$\times = 3653$ stärkste Gruppe, im ganzen nach Rot abschattiert.

$\times = 3738$ schwache Gruppe, abschattiert nach Rot und Violett, d. h. eine Serie, die nach Violett läuft und eine zweite, die nach Rot läuft, beginnen in derselben Gegend.

$\times = 3785$ eine starke Gruppe, im ganzen nach Rot abschattiert. Diese Gruppe verdankt Form und Intensität hauptsächlich Bändern von Oxyd und Metall.

Das stärkste Band, $\times = 3653$, ist sehr stark im Bogen. Der Hauptunterschied zwischen Bogen und Flamme ist der, daß die schmalen Bänder, welche fast als Linien in der Flamme erscheinen, im Bogen in ihrer ganzen Ausdehnung deutlich entwickelt sind.

Tabelle 15.

Strontiumfluorid.

U-V Flammenbande.

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
dif.	1	3624,6	27589	
”	1	3627,1	27570	
”	1	3639,4	27553	
Linie (Bd abs R?)	3	3631,22	27538,8	Wahrscheinlich Fe 3631,24
dif Linie	1	3634,3	27516	
” ”	3	3637,8	27489	
” ”	3	3639,4	27477	
” ”	3	3641,4	27462	
sf Linie oder K abs R	10	3646,30	27425,0	Fluorid
dif abs R	1	3648,3	27410	
” ” ”	1	3649,8	27399	
Linie oder sf Bd K abs R	5	3651,31	27387,4	”
” ” ” ” ” ” ”	5	3652,39	27379,0	”
” ” ” ” ” ” ”	6	3654,56	27363,1	”

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
sf Bd K abs R	6	3658,01	27337,2	Fluorid
dif „ „ „ „	5	3660,8	27317	„
sf „ „ „ „	4	3663,83	27293,8	„
„ „ „ „ „	5	3668,76	27257,1	„
„ „ „ „ „	6	3669,66	27250,6	„
„ „ „ „ „	2	3672,93	27226,2	„
„ „ „ „ „	3	3675,73	27205,5	„
„ „ „ „ „	2	3678,79	27182,9	„
dif	1	3681,4	27164	
„	2	3683,6	27147	
„	3	3686,5	27126	
„	3	3690,7	27095	
„	2	3696,5	27953	
„	4	3699,1	27033	
„	3	3703,1	27004	
„	1	3705,9	26984	
abs R	2	3712,8	26934	
„ „	2	3718,6	26892	
abs V abs R	3	3724,4	26850	
„ R	2	3728,2	26823	
„ V	4	3730,2	26809	
„ R	2	3733,6	26784	
„ V	5	3735,1	26773	
„ R	3	3739,1	26745	
„ V	4	3740,5	26734	
„ R	3	3744,7	26704	
„ V	3	3746,5	26691	
„ R	4	3751,2	26658	
„ R	4	3756,4	26621	
Linie auch „ „	3	3761,7	26584	
dif „ „	2	3768,8	26534	
„ „ „	2	3771,9	26512	
„ „ „	3	3776,4	26480	
Streifen aus Metall-Bd gebildet abs R und V	6	3782,1	26440	
Streifen „ „ „ „	6	3787,0	26406	
„ „ „ „ „	6	3791,3	26376	
„ V	5	3797,9	26331	

Baryumfluorid.

In diesem Spektrum scheint nur ein Fluoridband zu sein, außer der starken Gruppe in Grün. Dieses Band, welches außerordentlich schwach ist, hat einen scharfen Kopf bei 3810,04 und ist nach Violett abschattiert. Bei 3716,3 liegt eine schwache Schattierung nach Rot, welche aussieht, als könnte sie ein Schwanz sein.

Eine Vergleichung des starken grünen Bandes in Flamme und Bogen zeigt folgendes:

Tabelle 16.

Baryumfluorid.

Grüne Gruppe.

Bande	Flamme (expon. 25 m)		Bogen (expon. 2 m)	
	i	Beschreibung	i	Beschreibung
Fabry				
4938,8	2	sehr dif, abs R	5	sehr dif abs R
4952,2	25	st Bd abs R. Aus sm Bden mit sf K abs R gebildet diese rücken immer näher zusammen, nehmen an Int. mit größerer Entfernung vom K sehr schnell ab; 10 Ke gezählt	20	wie in Flamme. Nur nimmt die Int. viel langsamer ab, so daß die Bd breiter ist mit deutlichem Rand im Rot
4993,6	4	Bde, ähnlich wie vorige, jedoch die Abstände weiter; 3 Ke, die von folgender Bd verdeckt sind	8	wie Flamme
5002,0	25	Bd ähnlich wie 4952, aber mit größeren Abständen 9 Ke aufgelöst	20	wie Flamme; aber breiter, weil die Int. langsamer abnimmt. 15—20 Ke aufgelöst
5106,4	?	sw; von Oxyd-Bd überlagert	1	sehr dif; abs R
5120,6	?	sw; von Oxyd-Bd überlagert	10	ähnlich wie 4952; aber das Int.-Maximum erst beim 7. K von Anfang an erreicht. 15 Ke aufgelöst bis zu plötzlichem Ende bei 5165
5073 angenähert	?	durch Oxyd-Bd undeutlich	8	Schwänze oder dif Ke abs V
5084 angenähert	?		25	
5103 angenähert	?		2	

§ 8. Salze von Magnesium.

Die Haloide von Magnesium haben alle charakteristische Bänder aber ihr Charakter ist ganz verschieden von dem der mehr oder weniger unscharfen Serien der Chloride, Bromide und Jodide von Ca, Sr und Ba. Jedes Haloid von Magnesium hat ein Hauptband, welches nach Violett abschattiert ist, und ein oder mehr weitere Bänder. Das Hauptband ist beim Jodid zu schwach, um Einzelheiten zu zeigen, aber ist beim Bromid, Chlorid und Fluorid deutlich zusammengesetzt aus schmalen scharfen Bändern, welche nach Violett abschattiert sind. Diese schmalen Bänder bilden drei Serien, welche nach Violett laufen, aber in manchen Fällen sehr ungewöhnliche Intensivveränderungen zeigen. Es ist möglich, daß eine andere

Anordnung der Bänder, als in diesen drei Serien, die Struktur noch besser darstellen würde; ich habe aber keine solche gefunden.

Die Ähnlichkeit der Bänder von Fluorid, Chlorid und Bromid verspricht interessante Resultate, besonders weil Magnesium das einzige Glied in der Gruppe der alkalischen Erden ist, vielleicht mit Ausnahme von Beryllium, dessen Fluorid Bänder zeigt, welche denen des Chlorid, Bromid und Jodid ähneln.

Diese Bänder der Magnesiumhaloide sind, glaube ich, niemals vorher photographiert oder erwähnt worden. Sie gehören zu den schwächsten der von mir untersuchten Banden und bieten, wie schon in der Einleitung erwähnt, große Schwierigkeit dar wegen der Entstehung von Magnesiumoxyd. Das Magnesiumfluoridband erscheint im Bogenspektrum, ist aber fast vollkommen verdeckt durch das Cyanband bei 3877.

Gemeinsame Bänder und Linien in Magnesiumfluorid, -chlorid, -bromid und -jodid.

Verunreinigung: Na, Ca, Mn, K, Fe, CaO.

Flammenlinien von Magnesium:

λ				λ	Bemerkungen	i				λ	Bemerkungen
Fl_2	Cl_2	Br_2	J_2			Fl_2	Cl_2	Br_2	J_2		
11	4	4	2	2852	abs. V	5	4	7	2	4571	
1	2	1	0	3830	1 N.S. 4	2	1	1	0	5165	2 N.S. 3
3	2	3	0	3832		6	4	2	1	5173	
10	6	9	4	3838		10	7	4	1	5184	

Bänder: Alle Spektra enthalten die bekannten Bänder von Magnesiumoxyd, welche nach Liveing und Dewar bei 5006,4, 4995,6, 4985,4, 4973,6, 4948,6, 4934,4 liegen und die Gruppe zahlreicher Oxydbänder von Liveing und Dewar zwischen 3750 und 3860. Ich finde aber in dieser Gruppe etwa doppelt so viele Bänder, von denen die meisten neuen auf der ultravioletten Seite liegen. Diese Oxydbänder bilden zahlreiche übereinanderliegende Serien, sind aber so unscharf und so eng zusammengelagert, daß eine vollständige Entwirrung nicht möglich war.

Eine mögliche Art der Auflösung ist folgende:

1. Eine Serie von engen Bändern oder unscharfen Linien, welche bei 3914,6 beginnt und nach Rot hinläuft.

2. Eine ähnliche Serie, welche bei 3859,9 beginnt und nach Violett hinläuft.

3. Noch eine Serie, welche in einer stark geschwärzten Gegend bei etwa 3701 beginnt und nach Violett zuläuft.

4. Eine Serie von breiten Bändern, welche nach Rot abschattiert sind, mit dem starken Paar bei 3832,7 beginnt und nach Violett hinläuft, mit abnehmenden Abständen.

5. Eine ähnliche Serie, welche bei 3805,7 beginnt.

6. Eine Serie von breiten nach Rot abschattierten Bändern, welche sich nach beiden Seiten von dem starken Band bei 3691,2 erstreckt. Die Bänder unter 4, 5 und 6 sind besonders stark im Fluoridspektrum. Sie sehen aus, als könnten sie Metallbänder sein.

7. Die schwachen Abschattierungen bei 3627 und 3596 können Schwänze der Banden sein, welche nach Rot hinliegen.

Das Flammentriplet von Liveing und Dewar bei 3720—24—30 ist vorhanden, aber es scheint mir durch eine zufällige Verstärkung dreier schmaler Bänder zu entstehen, welche nach Rot abschattiert sind, durch die Überlagerung dreier schmaler Bänder, die nach Violett abschatiert sind: Dann wäre die Ähnlichkeit mit den anderen Magnesiumtriplets zufällig.

Ich finde kein starkes Band, welches dem entspräche, welches Hartley, 1894, im Magnesiumsulfatspektrum von 3856—3929 gefunden hat, und glaube daher, daß dies Band dem Sulfat selbst angehören muß.

Die folgende Tabelle 17 enthält Mittelwerte der Wellenlängen nach Messungen von Fluorid, Bromid und Chlorid.

Tabelle 17.

Gemeinsame Banden in $MgFl_2$; $MgCl_2$; $MgBr_2$; MgJ_2.

Beschreibung		λ	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$		Bemerkungen
	Mitte, sw dif Bd	3620,9	27618		H = Hartley (1894)
	,, ,, ,, ,,	3627,3	27569		L u. D = Liveing u. Dewar (1881)
	,, ,, ,, ,,	3633,5	27521		
	K sw dif, sm Bd abs R	3660,5	27319		
	,, ,, ,, ,, ,, ,, ,,	3664,7	27288		
	sehr ,, ,, ,, ,, ,, ,,	3671,7	27235		
	,, ,, ,, ,, ,, ,,	3675,6	27207		
	K sw Bd abs R	3684,3	27142		H 3682
	,, ,, ,, ,, ,,	3691,2	27061		
	,, ,, ,, ,, ,,	3694,6	27066		
Gruppe von 6 dif ziemlich st sm Bden, die scheinbar aus Überlagerungen von Bden abs R und Pden abs V gebildet sind	Mitte	3703,1	27004		
	rote K	3704,5	26994		
	Mitte	3708,2	26967		
	rote K	3709,4	26959		H 3709
	Mitte	3712,9	26933		H 3714
	Mitte, auch Fe besonders stark	3719,9	26882	3720	L u. D Flammentriplets
	Mitte, sehr dif st	3725,0	26846	3724	
	Mitte, sehr st	3731,3	26800	3730	

Tabelle 17 (Fortsetzung).

Beschreibung	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
K von sm Bd abs R (auch Fe Linie)	3737,5	26756	H 3733 H 3739
„ „ „ „	3745,9	26696	
„ „ „ „	3751,3	26658	L u. D 3750
sm Bd auf sehr sm Bd, allmählich abs R	3759,2	26601	
K von sw Bd, allmählich abs R	3763,6	26570	} „ 3765
sm Bd auf vorhergehendem Bd	3766,4	26551	
K von sw Bd, allmählich abs R	3769,9	26526	} „ 3772
sm Bd auf vorigem Bd	3773,0	26504	
sw Bd, allmählich abs R	3777,5	26473	„ 3777
sm Bd auf vorigem Bd	3782,8	26436	„ 3782
K von Bd, allmählich abs R	3787,9	26400	} „ 3790
sm Bd auf vorigem	3792,3	26369	
K von Bd, allmählich abs R	3795,8	26345	
sm Bd auf vorigem	3798,3	26327	„ 3799
K von Bd abs V	3802,2	26300	
K von st Bd abs R	3805,7	26276	„ 3806
Intensivster Punkt des Streifens, gebildet aus vorhergehenden und folgenden Bden	3807,4	26265	H 3805
Bd-K, abs V	3810,3	26244	L u. D 3810
„ „ R	3812,4	26230	
Wie 3807,4	3815,7	26208	„ 3815
K, abs V	3818,3	26189	
K, abs R	3820,7	26173	
Wie 3807,4	3822,7	26159	
K, abs V	3824,6	26146	„ 3824
K, abs R, sw	3829,3	26114	Mg-Linie 3829,51 sichtbar
„ „ „ „	3832,7	26091	Mg-Linie 3832,46 sichtbar H 3834
Vielleicht sw Bd unter Mg-Linie	3838,4	26053	Mg-Linie 3838,44 stark
sm dif Bd (auch Fe-Linie)	3847,5	25991	L u. D 3841 „ 3845
sm dif Bd	3855,2	25939	„ 3848 „ 3855
sm dif Bd (auch Fe-Linie)	3859,9	25907	„ 3859
dif K von Bd abs V	3890,6	25769	„ 3860 „ 3865
Serie von sehr sw dif sm Bden abs R	3914,6	25545	
	3921,2	25502	
	3928,2	25457	
	3936,6	25402	
	3944,5	25352	
	3951,8	25305	
	3980,9	25120	
Die vorhergehenden Banden bilden folgende breitere Streifen:			
sehr sw Bd	3596	27809	
Mitte sw Bd	3627	27571	
Mitte st. Bd	3701	27020	
Mitte sehr st Bd	3821	26171	

Tabelle 18.

Magnesiumfluorid.

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$
V-Rand von sehr sw Bd abs R	1	3432	
Linie oder noch ein V-Rand	2	3440,69	29063,9
sw Fleck, zusammengesetzt aus einer Serie von sm Bden abs V. Zuerst sw, an Int. zunehmend bis zur 12. Bd, um dann abzunehmen. { sehr sw dif V-Rand	1	3467	
sf K, verstärkt, 4. von V-Rand	2	3472,42	28798,3
4 stärkste Ke der Gruppe { 10. „ „	1	3485,93	28686,8
11. „ „	2	3488,48	28665,7
12. „ „	3	3490,74	28647,3
13. „ „	2	3492,96	28629,1
Andeutungen d 14., 15., 16. K			
Bd abs V { die Mitten von Bandenkopfpaaren Abstände etwa 1,4 A	2	3559,45	28094,2
	4	3562,95	28066,6
	4	3566,25	28040,7
	6	3569,92	28011,9
	8	3573,41	27984,6
	10	3576,90	27957,2
sf P abs V	13	3579,55	27936,6
	13	3580,94	27925,7
„ „ „ „	16	3583,06	27909,1
	16	3584,50	27897,9
„ „ „ „	20	3586,84	27879,6
	18	3588,10	27869,8
sw Linie oder sf K abs V	10	3589,03	27862,6
sf K, ziemlich breit, abs V	20	3590,40	27852,1
„ „	18	3592,71	27834,0
sf st Bd. abs V	24	3594,08	27823,6
Zusammen betrachtet bilden die Bden Tabelle 18 zwei breite Bänder.			
sw Bd ×		3487,5	28674
st Bd ×		3585,8	27887
Dieses Spektrum enthält auch sämtliche Bden der vorhergehenden Tabelle 17.			

Tabelle 19.

Magnesiumchlorid.

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
st Bd abs V { Oxyd-Bde, etwas verstärkt		3745,98	26695,2	
Oxyd-Bde, viel verstärkt		3751,24	26658,0	
sm Bden-P; abs V oder unscharfe Linien $\Delta\lambda$ 1, 4; Δn 10 { unaufgelöstes P	4	3756,11	26623,3	
„ „	8	3759,96	26596,0	
aufgelöstes P	10 8	3763,76	26569,0	
	16 10	3767,16	26545,1	
Linie oder K von Bd mit wenig entwickelter Abschattierung	16	3769,89	26525,9	
dgl.	16	3771,81	26512,5	
sf K von Bd abs V, mit gut entwickelter Abschattierung	20	3775,38	26487,5	

Tabelle 19 (Fortsetzung).

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
st Bd abs V: Linie oder Bd abs V, st K, aber unentwickelte Abschattierung	10	3778,68	26464,2	
mitten von 5 dif Linien oder Bd-Paaren, die auf Oxyd-Bden liegen	12	3808,1	26260	Die Intensitäten sind m. Rucksicht auf den wahrscheinl. Einfluß der Oxyd-Bden angegeben.
	10	3815,3	26210	
	8	3823,0	26158	
	6	3828,9	26117	
	4	3833,6	26085	
Außer den erwähnten Bdn sind die Oxyd-Bden der Tabelle 17 vorhanden. Die Wellenlängen der Punkte größter Intensität sind:				
sehr sw, Oxyd entsprechend		3596,0	27808	
„ „ „ „		3627,5	27567	
stark „ „		3685,7	27132	
		3692,5	27082	
sehr st, Chlorid entsprechend		3763,8	26569	
st, Chlorid und Oxyd entsprechend		3823,0	26158	

Tabelle 20.

Magnesiumbromid.

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
st Doppel-Bd — Bd abs V: verstärkte Oxyd-Bde		3855,29	25938,3	
schr st sm Streifen, aus dem Aufeinanderfallen von Fe-Linie, Oxyd-Bd und Bromid-Bde gebildet.	10	3860,21	25905,4	
Bd abs V oder dif Linie	6	3861,58	25896,1	
„ „ „ „ „ „	6	3862,73	25888,4	
„ „ „ „ „ „	6	3863,95	25880,3	
Bd abs V: Serie von P abs V oder dif Linien — unaufgelöstes P	5	3867,41	25857,1	
„ „	5	3870,14	25838,8	
aufgelöstes P	8	3872,48	25823,1	
„ „	7	3875,23	25805,0	
„ „	8	3877,96	25786,8	
Linie oder st K mit sw Abschattierung nach V	8	3880,29	25771,3	
Ke breiter dif Bden, abs V		3925,4	25475	
		3944,8	25350	
		3963,3	25232	
		3977,2	25143	
		3989,2	25067	
		4007,2	24955	

Tabelle 20 (Fortsetzung).

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
Außerdem sind die Oxydbanden der Tabelle 17 vorhanden.				
Die Stellen größter Intensität sind:				
sehr sw, Oxyd entsprechend		3600,1	27777	
„ „ „		3627,4	27568	
st, „ „		3699,9	27028	
„ „ „		3811,1	26239	
„ Bromid „		3859,5	25910	
„ „ „		3872,4	25823	
mäßig „ „ „		3918,4	25521	
sw, „ „		3943,2	25360	
„ „ „		3972,8	25171	

Tabelle 21.

Magnesiumjodid.

Beschreibung	i	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen
sehr sw Bden-Kopf abs R	0	3428,9	29164	Wahrscheinlich Spuren von Oxyd-Bden
„ „ „	0	3472,3	28799	
sw dif Bd abs V — Intensive Stelle	3	4102,3	24377	
„ „	3	4107,3	24347	
K abs V	2	4108,9	24338	
sw Andeutung, vielleicht Bd	1	4146	24120	

Außerdem sind die Banden der Tabelle 17 vorhanden.

§ 9. Beryllium.

Berylliumchlorid, die einzige von mir untersuchte Verbindung, zeigte keine Spuren von Bändern. Ein Stück kontinuierlichen Spektrums unterbrochen auf der Strecke 520—480, läuft bis ungefähr 360—350. Es wird zweifellos hervorgebracht durch das feste Oxyd am Ende der Salzrolle.

Hartley und Ramage, 1901, finden vier schmale Bänder, abschattiert nach Rot, bei 4780, 4755, 4733, 4708, bei Erhitzung des Oxyds in der Knallgasflamme; aber sie erscheinen auf keiner Photographie von Berylliumchlorid.

§ 10. Nachweis einer Gesetzmäfsigkeit in den Spektren und Beziehungen der Spektren der verschiedenen Verbindungen.

Obgleich das Dispersionsvermögen des von mir benutzten Instrumentes so gering ist, daß es erlaubt, kleine Einzelheiten bei den

untersuchten Banden nur eben zu entdecken, besonders da die Flammenbanden selten sehr scharf sind, hielt ich doch an dem allgemeinen Plan fest, die Einzelheiten zu messen und die Spektra im Detail nach Gesetzen zu durchforschen. Die vorhergehenden Tabellen als ein Resultat dieses Planes mögen sozusagen überladen erscheinen mit Details, und überflüssig in Anbetracht der geringen Dispersion. Aber ich glaube, daß die Resultate meine Methode rechtfertigen, denn ohne die Messung aller schwachen Köpfe würde es nicht möglich gewesen sein, z. B. die durchgehende doppelte Struktur zu entdecken und die Serien zu verfolgen bei der Calciumchloridgruppe.

Auch hoffe ich, daß die Wellenlängen der Einzelheiten nicht nur von Wert sind für die qualitative Entwirrung der Struktur der Spektra, sondern daß sie auch Nutzen bringen werden, wenn die Spektra einmal mit größerer Dispersion untersucht werden. Schwache Banden erscheinen oft viel deutlicher bei schwacher Dispersion als bei größerer.

Nachdem ich die Einzelheiten der Struktur jedes Spektrums untersucht hatte — und es scheint, daß in allen Fällen die Struktur eine Serie von Banden ist — habe ich versucht, Beziehungen zwischen den verschiedenen Spektren zu entdecken. Bei dieser Arbeit sind zwei allgemeine Wege offen: Wir können nach kinematischen oder nach dynamischen Beziehungen suchen. Da alle Schwingungen, mechanische oder elektrische, bedingt sind durch Abstand, Gestalt und Masse, materielle oder elektrische, jedes Systems, so ist es am natürlichsten, zuerst nach einer Beziehung zwischen den Spektren und den physikalischen Eigenschaften der Atome und Molekel zu suchen. Da aber die physikalischen Eigenschaften zweifellos durch Gesetze zusammenhängen, und da diese im Licht verschiedener neuer Hypothesen über den Bau der Atome vielleicht als sehr einfache numerische Beziehungen erscheinen werden; so ist es möglich, daß Beziehungen, welche scheinbar rein kinematisch sind, nicht nur für die verschiedenen Teile desselben Spektrums, sondern auch für verschiedene Spektra gültig befunden werden.

In der Tat hat Sutherland, 1901, eine angenäherte rein numerische Beziehung gefunden, welche für den Abstand der Paare oder Triplets in den Linienserien verschiedener Atome gilt. Aber wie Kayser erwähnt — Handbuch Bd. 2, S. 592—593 — können diese selben Größen auch viel einfacher annähernd als eine Funktion des Atomgewichtes ausgedrückt werden: nämlich der Abstand der Paare

oder Triplets, ausgedrückt in Schwingungszahlen, ist nahezu proportional dem Quadrat des Atomgewichts, wenn nur nahe verwandte Elemente verglichen werden. Auch die Konstanten, welche die Verhältnisse der Serien bedingen und ihre Lage im Spektrum, sind offenbar Funktionen des Atomgewichts, wenn sie auch nicht so einfach sind, wie die obigen. Wenigstens gilt dies für Elemente derselben Gruppe. Da praktisch nichts über Bandenspektra bekannt ist, was einen Wink für die beste Art, nach Beziehungen zu suchen, geben könnte, außer der oben erwähnten Beziehung von Fabry zwischen den Fluoriden von Ca und Sr, und der sehr unbestimmten Beziehung zwischen Lage und Molekulargewicht, welche Mitscherlich und Lecoq erwähnen, so schien es am einfachsten, allgemein nach charakteristischen Eigentümlichkeiten zu suchen, welche sich in den Spektren der chemisch am nächsten verwandten Verbindungen finden. Im Falle ähnlich konstruierter Serien wurden ihre Proportionen und Lage verglichen mit dem Atom- und Molekulargewicht, wobei gleichzeitig das Auge offen gehalten wurde für irgend eine einfache numerische Beziehung, welche unabhängig vom Atomgewicht vorhanden sein könnte. Es ist in der Tat kaum zu erwarten, daß mehrere einfache Beziehungen gefunden würden, welche nur vom Molekulargewicht abhängen, da auch die Kraft, welche die Molekeln zusammenhält, und die Größe der kombinierten Atome eine wichtige Rolle bei den möglichen Schwingungen spielen muß. Da aber das Atomvolumen und die Elektroaffinität Funktionen des Atomgewichts sind, so ließ sich erwarten, daß allgemeine Beziehungen sich auch finden lassen, wenn nur das Atomgewicht der verbundenen Atome betrachtet wird. Das gilt besonders, wenn die untersuchten Verbindungen chemisch nahe verwandt sind.

In einigen Fällen wurde der Versuch gemacht, den Unterschied in der Elektroaffinität der sich verbindenden Atome in Betracht zu ziehen mit recht aussichtsvollen Resultaten. Aber dieser Gesichtspunkt ist noch nicht für alle Verbindungen durchgeführt worden.

Die benutzten Atomgewichte sind folgende:

Be: 9,1	Ba: 137,4	J: 126,85
Mg: 24,36	Fl: 19	O: 16
Ca: 40	Cl: 35,45	
Sr: 87,6	Br: 79,96	



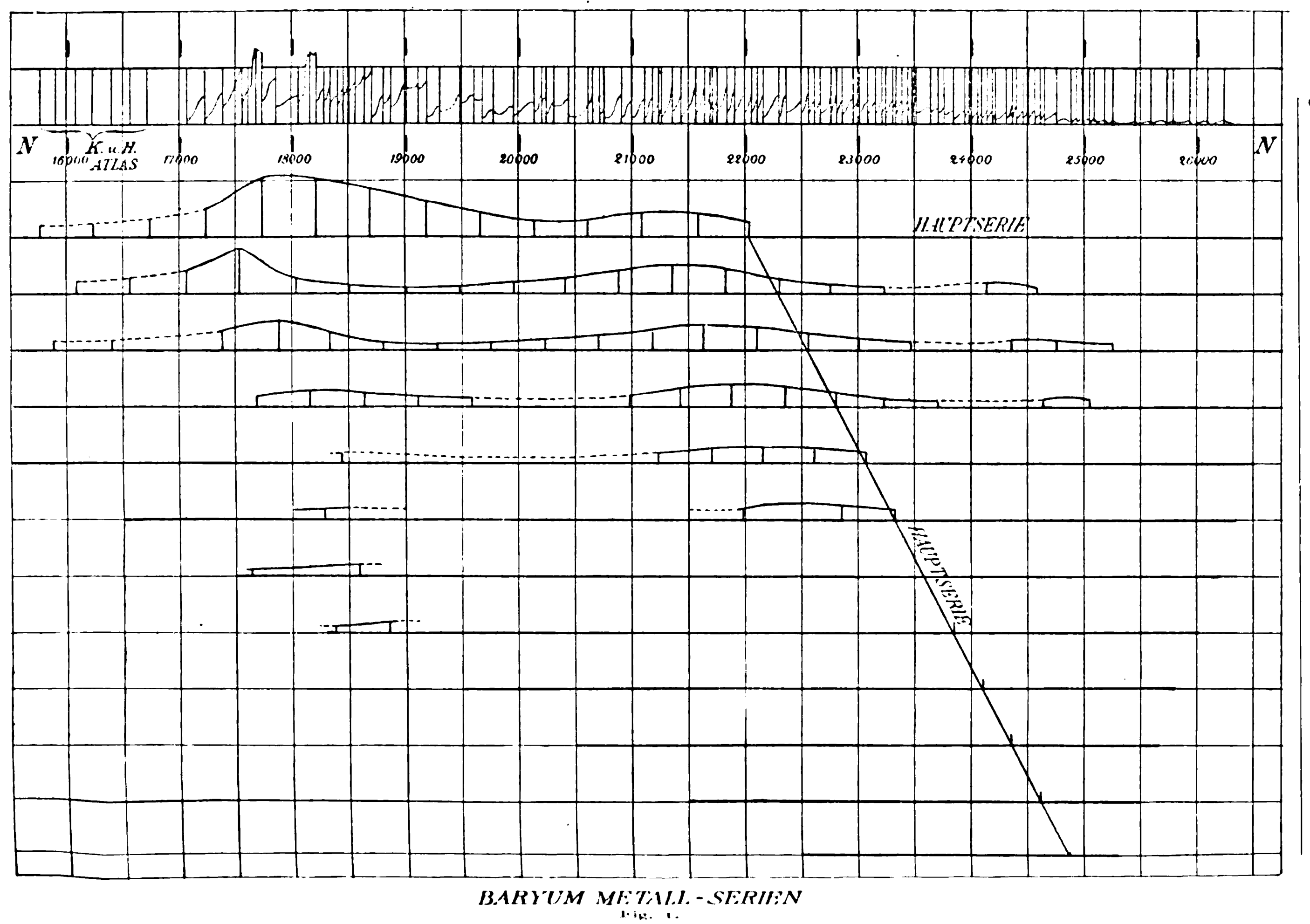
Allgemeine Beziehungen.

Flammenlinien: Es ist schon erwähnt worden, daß eine große Zahl von Bogenlinien im Flammenspektrum erscheinen, wenn lange exponiert wird. Sie wurden nicht besonders berücksichtigt außer einer Intensitätschätzung und nur bemerkt, daß die Anfänge der Serien von Kayser und Runge vorhanden sind, und daß in manchen Fällen die Linien in verschiedenen Spektren verschiedene relative Intensität zeigen. Dieses Verhalten zeigt sich aber auch bei verschiedenen Aufnahmen desselben Spektrums und rührt, glaube ich, hauptsächlich von der Ungleichheit der Fokusierung des Bildes der horizontalen Flamme auf dem Spalt her.

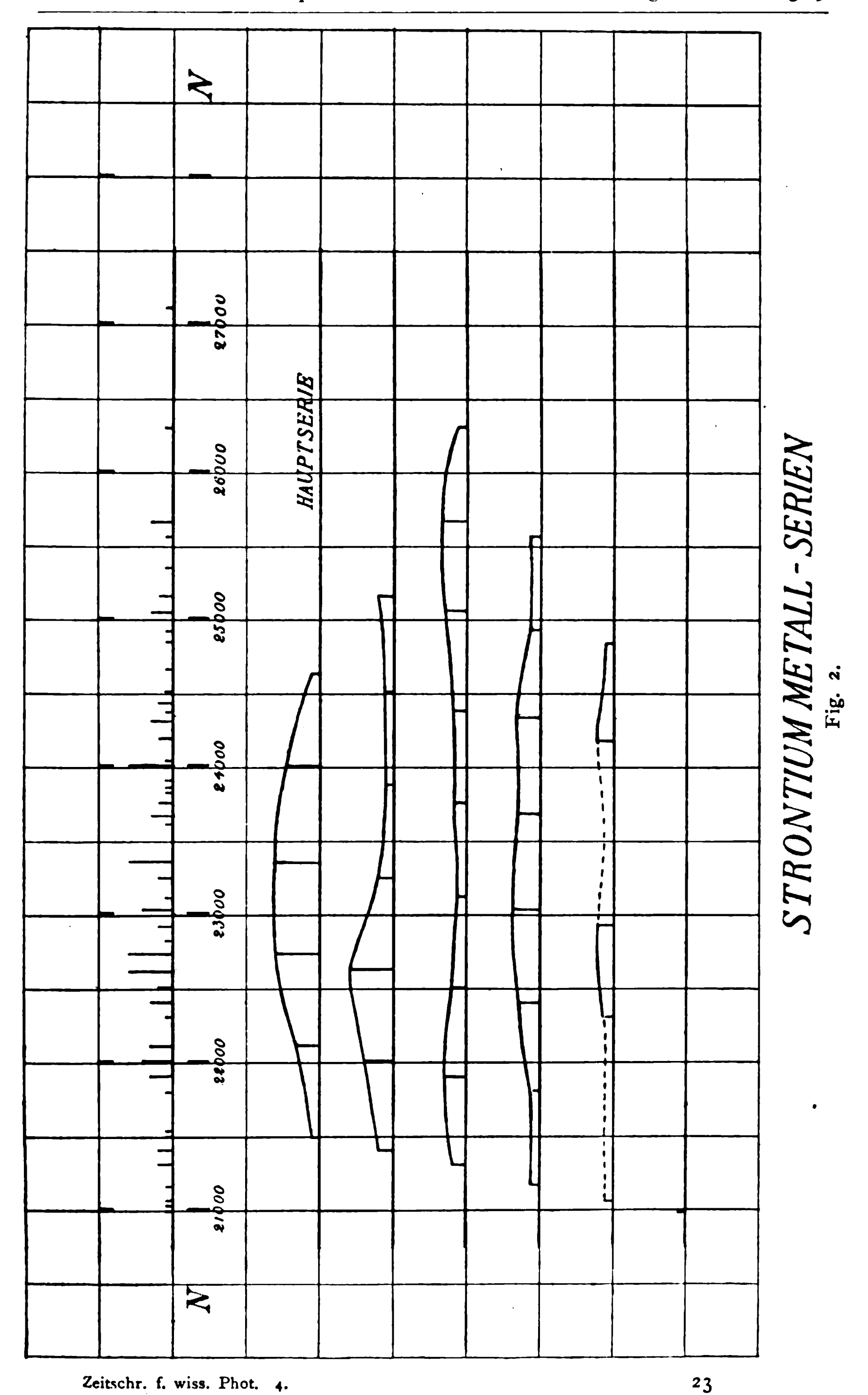
Kontinuierlicher Grund: Derselbe hat die Neigung, weiter ins Ultraviolette zu reichen, wenn das Metall der Verbindung niedriges Atomgewicht hat. Der große Unterschied in der Intensität des kontinuierlichen Grundes auf verschiedenen Aufnahmen desselben Spektrums, bei welchen die Banden gleich stark erscheinen, deutet an, daß er hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, durch die Anwesenheit festen Oxydes hervorgebracht wird, entweder als Flocken in der Flamme oder am Ende der Salzrolle, und nicht durch unregelmäßige Schwingungen gasförmiger Molekel, wie man es z. B. vermuten würde bei dem kontinuierlichen Grund im Spektrum von Wasserstoff, der unter Druck explodiert.

Metallbänder: Wie schon erwähnt, zeigen alle Spektra von Ba, Sr und Ca lange Streifen eines kanellierten Spektrums, welche bei den drei Metallen ähnlich aussehen, aber desto weiter nach Ultraviolett hinliegen, je kleiner das Atomgewicht ist. Diese Kanellierungen werden durch Bänder gebildet, die nach Rot abschattiert sind und aus engen Paaren bestehen. Aus dieser allgemeinen Ähnlichkeit läßt sich noch eine bestimmtere nachweisen, wenn die gesamten Bänder in Serien zerlegt werden. Wie die folgenden Tabellen nach Schwingungszahlen und die Zeichnungen zeigen, ist jede Metallgruppe aufgebaut auf einer prachtvollen Serie von Serien, welche durch die ganze Gruppe von einem Ende zum andern laufen. Die Serien sind am besten entwickelt bei Ba, weil hier das Spektrum am meisten nach Rot liegt und daher die größte Intensität zeigt.

Eine Betrachtung der Baryumtabelle und der Zeichnung Fig. 1 zeigt, daß zwei Hauptserien vorhanden sind, eine longitudinale und eine quer dazu. Diese Serien sind auf zwei Weisen charakterisiert:

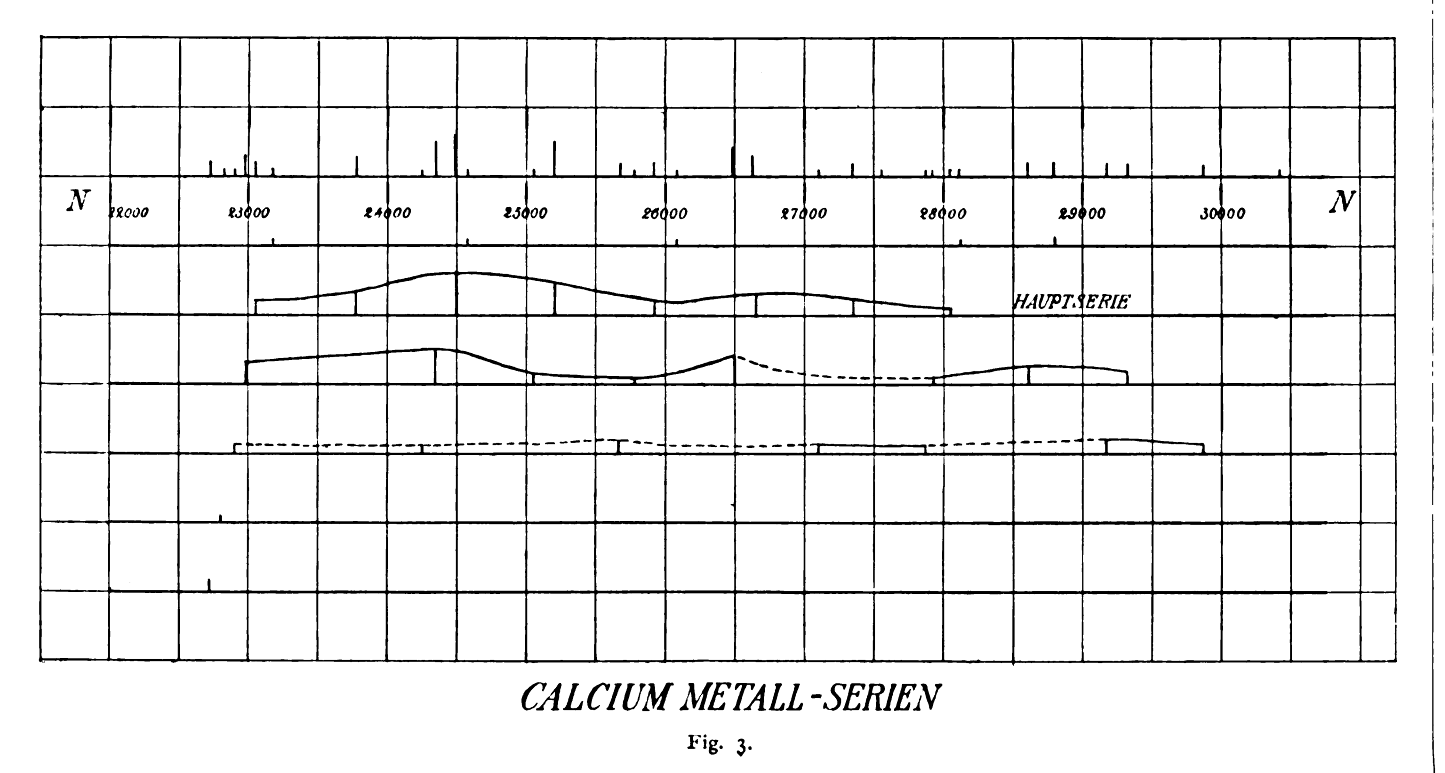


BARYUM METALL-SERIEN
Fig. 1.



STRONTIUM METALL-SERIEN

Fig. 2.



CALCIUM METALL-SERIEN

Fig. 3.

in der longitudinalen Serie sind die zweiten Differenzen sehr klein und nahezu konstant, und die Intensitäten, die größten des ganzen Systems, bilden eine Kurve, welche konvex nach der oberen Seite ist, beinahe durchweg, und ein Maximum nahe an dem langwelligen Ende der Serie erreicht. Das konkave Stück von 19500 bis 21000 wird vielleicht hauptsächlich oder gänzlich durch die Unempfindlichkeit der Films in dieser Gegend hervorgebracht. Die Hauptquerserie ist dadurch charakterisiert, daß sie, soviel ich sehen kann, konstante erste Differenz hat. Diese Serie nimmt aus den longitudinalen Serien Bänder auf, welche an entsprechenden Punkten der Intensitätskurven liegen. Die Beziehung der übrigen Serien zu den Hauptserien ist nahezu eine solche, daß sie parallel laufen, wenn auch nicht genau. Betrachtet man die fünf stärksten longitudinalen Serien, so nimmt die mittlere erste Differenz, absolut genommen, ab, und die mittlere zweite Differenz, absolut genommen, zu, je weiter die Serien sich von der Hauptserie entfernen. Die Zahl der scharfen Köpfe des Systems ist zu gering, um eine bestimmte Regel über die Veränderung der zweiten Differenz mit irgendeiner Serie aussprechen zu lassen. In der Kurve für die Hauptserie, welche von allen am schärfsten ist, scheint eine nahezu konstante zweite Differenz vorhanden zu sein, welche negativ ist, wenn man in der Richtung wachsender Schwingungszahl vorwärts geht, und daher wird eine Gleichung von der Form:

$$N = A \pm (Bm + C)^2$$

$m = 0, 1, 2, 3, 4$ usw.
$N =$ Schwingungszahl; $A, B, C =$ konst.

die Serien darstellen. Aber auch in diesem Fall sind die zweiten Differenzen im ganzen etwas kleiner am violetten Ende der Serie.

Wenn nun irgendeine Querserie gegeben ist, z. B. die Hauptserie, so ergeben sich die übrigen aus der Änderung der ersten und zweiten Differenz zwischen den longitudinalen Serien; in Übereinstimmung mit der Abnahme der mittleren ersten Differenz bei den longitudinalen Serien, wächst die mittlere erste Differenz bei den Querserien, wenn man von Serie zu Serie geht in der Richtung nach größeren Wellenlängen. Die mittlere zweite Differenz der Querserien, die an der roten Seite der Hauptquerserie liegen, ist klein und negativ, wenn man in der Richtung wachsender Schwingungszahl vorwärts geht. Auch hier ist die Dispersion zu klein und

die Unschärfe zu groß, um einen bestimmten Ausspruch über den Verlauf der zweiten Differenzen in irgendeiner Serie zu erlauben.

Über die Verteilung der Intensitäten läßt sich folgendes kurz aussagen: denkt man sich die Linien, welche die Köpfe der Banden in der Fig. 1 darstellen, gedreht, so daß sie senkrecht zur Ebene des Papieres stehen, so würde die Fläche, die man durch ihre Endpunkte hindurch legen kann, gewellt sein und etwa ähnlich einer Wasserfläche, über welche zwei Wellensysteme fortlaufen, welche einen spitzen Winkel miteinander bilden. Das so dargestellte System umfaßt alle Bänder außer einigen sehr unscharfen schwachen im Violett. Es sind so viele übereinandergelagerte Serien vorhanden, und die Bänder sind so schwach, daß sehr oft mehrere Bänder zusammenfallen und es nicht mehr möglich ist, ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten Serie zu ermitteln.

Das System von Strontium und Calcium (Fig. 2 und 3) unterscheidet sich von dem für Baryum nur durch Lage, Intensitäten und Verhältnisse. Zum Vergleich ist folgende Tabelle beigefügt. Die Mittelwerte sind soweit möglich aus entsprechenden Banden und entsprechenden Serien gebildet, und da bei Calcium die Zahl der beobachteten Banden kleiner ist, sind für Baryum und Strontium nur die stärkeren Banden berücksichtigt.

Vergleichstabelle

für die Banden von Ba-, Sr-, Ca-Metall.

		Ba Atomgewicht 137,4	Sr Atomgewicht 87,6	Ca Atomgewicht 40
	Lage:	Maximum um ,56 μ; bis ,39 μ sich erstreckend	Maximum um ,44 μ; bis ,36 μ sich erstreckend	Maximum um ,40 μ; bis ,39 μ sich erstreckend
	Intensität	Stark	Mäßig	Schwach
Longitudinal-Serien	Mittlere 1. Differenz	473 Nimmt ab mit wachsender Entfernung der Serien von der Hauptserie	630 Bleibt annähernd konstant für alle Longitudinal-serien	707 Nimmt ab mit wachsender Entfernung von der Hauptserie
Longitudinal-Serien	Mittlere 2. Differenz	−3 $\|\Delta''\|$ wächst mit wachsender Entfernung von der Hauptserie	+6 Ändert sich wenig von Serie zu Serie	+2 Ändert sich wenig von Serie zu Serie

Vergleichstabelle (Fortsetzung).

		Ba Atomgewicht 137,4	Sr Atomgewicht 87,6	Ca Atomgewicht 40
Quer-Serien	Mittlere 1. Differenz	284 Wächst, wenn man von Serie zu Serie geht, in Richtung der größeren Wellenlängen	518 Ändert sich wenig	583 Wächst wie bei Ba
	Mittlere 2. Differenz	—5 Für alle Serien außer der Hauptserie	+3 Variiert sehr	?
Haupt-Longitudinalserie:	Mittlere 1. Differenz	479	630	714
	Mittlere 2. Differenz	—1,8 $\vert\Delta''\vert$ nimmt ab mit wachsendem N	+7,1 Nimmt ab mit wachsendem N	0 Zuerst +, dann —
Hauptquerserie:	Mittlere 1. Differenz	257	Lage zweifelhaft	Lage zweifelhaft
	Mittlere 2. Differenz	0		

Baryum-Metallserien.

	Haupt-longitudinal-serie	Diff.		Diff.		Diff.		Diff.		Diff.	
					25257						
Diff.					504						
			24567	186	24753	295	25048				
Diff.			449		393		438				
			24118	242	24360	250	24610				
Diff.											
Diff.			3×455		2×499		2×454				
					23463	238	23701				
Diff.					455		462				
			22752	256	23008	231	23239				
Diff.			459		457		433				
Hauptquerserie	22036	257	22292,7	258	22551	255	22806	257	23063	258	23321
Diff.	474		468,2		458		456		468		471
	21562	265,5	21827,5	265,2	22092,7	257	22350	245	22595	255	22850
Diff.	474		464		462,9		457		440		
	21088	276	21364	266	21629,8	263,4	21893,2	262,0	22155,2		2×438
Diff.	476		472		458,3		458		455		
	20612	280	20891,9	279,6	21171,5	263	21435	265	21700	275	21975,4
Diff.	474		469		473,2		468		462		
	20138,3	285	20423	275	20698,3	269	20967	271	21238		
Diff.	478,5		471		465						
	19659,8	292	19952	281	20233						
Diff.	482,7		474		474		3×458				
	19177,1	301	19478	281	19759						
Diff.	484,6		481		473						
	18692,5	304	18997	289	19286	306	19592		6×464		8×460
Diff.	486,5		489		482		483				
	18206,0	302	18508	396	18804	305	19109				
Diff.	489		472		469		473				
	17717	319	18036	299	18335	301	18636				
Diff.	495		495		483		477				
	17222	319	17541	311	17852	307	18159	295	18454		
Diff.			489		482		488				
			17052	318	17370	301	17671				18292

Strontium-Metallserien.

	Haupt-serie	Diff.		Diff.		Diff.		Diff.		Diff.	
					26290						
Diff.					629						
	24638,1	513	25151	510	25661						
Diff.	641,3		645		622						
	23996,8	509	24506	533	25039	508	25547				
Diff.	640		634		661		636				
	23357	515	23872	506	24378	533	24911				
Diff.	632		633		625		604				
	22725,2	514	23239	514	23753	554	24307,3	525	24832		
Diff.	623		622		631		632		647		
	22102	515	22616,9	505	23122	553	23675	510	24185		
Diff.	613		613,9		614		640				
	21489	514	22003,0	505	22508	527	23035		2×630		
Diff.			606		604		632				
	.		21397	507	21904	499	22403	522	22925		
Diff.					598		614		624		
					21306	483	21789	512	22301	509	22810
Diff.							634				
							21155		2×618		3×608
									21065		20986

Calcium-Metallserien.

		Diff.	Haupt-longitudinal-serie	Diff.		Diff.		Diff.		Diff.	
	28799										
Diff.	682										
	28117				29337	535	29872				
Diff.					724		708				
			28055	558	28613	551	29164				
Diff.	3×687		713		692						
			27342	579	27921		2×655				
Diff.			706								
	26083	553	26636		2×715		27855				
Diff.			716				768				
	2×750		25920	572	36492	595	27087				
Diff.			721		719						
	24582	617	25199	574	25773		2×710				
Diff.			717		710						
	2×693		24482	581	25063	604	25667				
Diff.			697		710						
	23196	589	23785	568	24353		2×710				
Diff.			727								
			23057		2×687		24248				
							2×677				
					22978						
							22894				
									22810		22710

Da wahrscheinlich die zweiten Differenzen variabel sind, schien es wertlos, die Konstanten der Formel

$$N = A \pm (B m + C)^2$$

zu berechnen. In Ermangelung von Gleichungen können die drei verschiedenen Systeme in erster Annäherung miteinander verglichen werden mit Hilfe der folgenden korrespondierenden Bänder:

Ba: Band $N = 18692$
Sr: Band $N = 22725$
Ca: Band $N = 24482$ oder $N = 26636$.

Diese Bänder werden korrespondierend genannt, weil sie an entsprechenden Punkten der Intensitätskurven liegen. Obgleich Messungen mit einem Instrument von weit größerer Dispersion für eine genauere Bestimmung der Seriengleichungen und der Beziehungen zwischen den drei Systemen nötig sein würde, so geben doch die erwähnten allgemeinen Beziehungen, namentlich die wellenförmige Verteilung der Intensitäten, eine Idee für die Struktur der sog. kannelierten Banden. Alle diese Erscheinungen müssen in Betracht gezogen werden bei jeder Theorie, welche derartige Spektra erklären will.

§ 11. Allgemeine Beziehungen zwischen den Verbindungsbanden.

Wenn wir annehmen, daß die oben besprochenen Bänder vom Metall und nicht vom Oxyd herrühren, so sind zwei allgemeine Charaktere für alle Verbindungsbänder, die ich untersucht habe, zu erwähnen:

1. Die Bänder können zwar in größeren Abständen innerhalb des ganzen Spektrums sich wiederholen, sind aber einzeln auf kurze Stücke beschränkt. Das kann zwar nur Zufall sein, aber ich kenne kein Emissionsspektrum einer Verbindung, welches ein langausgezogenes kanneliertes Spektrum wäre, während doch genug solche Spektra bei Elementen vorhanden sind, z. B. Blei, Schwefel, Zinn usw.

2. Die einzelnen Bänder sind in jedem Falle aus schmalen Bändern zusammengesetzt, nicht aus Linien, und diese schmalen Bänder sind unauflösbar.

Man kann diese allgemeinen Aussagen vereinigen durch folgenden Ausspruch: Wenn man sich denkt, daß ein Bandensystem zusammengesetzt ist aus Reihen von Linien, die Bänder bilden,

Reihen von Bändern, welche eine Bandserie bilden, und Reihen von Bandserien, welche ein Bandensystem bilden, dann liegt bei den Spektren der Verbindungen, welche hier behandelt sind, ein ganzes System innerhalb weniger 100 A.

Wenn man die Spektra in Unterabteilungen teilt, so werden andere allgemeine Eigenschaften der Unterabteilungen sichtbar. Z. B. die Haloidbänder von Magnesium sind nach Violett abschattiert und durch schmälere Bänder gebildet, welche nach Violett abschattiert sind.

Die Haloidbänder von Ca und Sr sind gebildet durch schmale Bänder, welche nach Rot abschattiert sind und verlaufen selbst nach Rot.

Die Haloidbänder von Ba sind teils nach Rot abschattiert, teils nach Violett, wobei die Haloide von kleinerem Atomgewicht die Mehrzahl der Bänder nach Rot abschattiert haben.

Die Oxydbänder von Mg, Ca, Sr und Ba bilden Bandengruppen, welche die Gestalt von Doppelflecken haben, indem einige Bänder nach Rot, andere nach Violett abschattiert sind.

Man kann auch in anderer Weise Unterabteilungen bilden: Die schmalen Bänder von Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid und allen Fluoriden, d. h. alle Haloide, in welchem wenigstens ein Atom leicht ist, sind scharf und deutlich, die der übrigen Haloide sind mehr oder weniger unscharf. Dabei ist Magnesiumjodid nicht berücksichtigt, weil das Spektrum zu schwach ist.

Teilt man die Haloide von Ca, Sr und Ba in Fluoride auf der einen Seite und die übrigen auf der anderen Seite, so findet sich eine viel größere Ähnlichkeit zwischen den Gliedern dieser beiden Gruppen als oben allgemein bemerkt wurde. Diese Ähnlichkeit beruht in der Struktur der Bandengruppen, und ist schon qualitativ besprochen bei der Beschreibung der Spektra. Die Einzelheiten über die Serien des Chlorid, Bromid und Jodid von Ca, Sr und Ba sind an anderer Stelle besprochen.

Was die Intensität betrifft, so ließ sich sehr deutlich bemerken, daß eine Annäherung der Atomgewichte der Komponenten an Gleichgewicht das Bestreben erzeugt, das Emissionsvermögen des Molekels zu steigern, und so geben im allgemeinen die Bromide die hellsten Spektra. Dieses Bestreben wird noch auffallender, wenn man die Verschiedenheit in der chemischen Stabilität berücksichtigt und die Tatsache, daß die Intensität mit abnehmender Wellenlänge allgemein sinkt.

In bezug auf die Lage der Bänder im Spektrum, ist eine sehr deutliche Beziehung mit dem Atomgewicht vorhanden; wenn man die Spektra der Verbindung jedes Metalles nach dem Atomgewicht der Verbindung ordnet, und dann die Gruppen nach dem Atomgewicht des Metalles ordnet, so ist die Tatsache sehr deutlich. Innerhalb jeder Gruppe verschieben sich die Bänder nach kurzen Wellenlängen mit abnehmendem Molekulargewicht, und ebenso verschieben sich die ganzen Gruppen nach kurzen Wellenlängen mit abnehmendem Atomgewicht des Metalles. Um diese Regel allgemein zu machen, muß man das Bogenspektrum von Calciumfluorid an Stelle des Flammenspektrums nehmen. Die Knallgasflamme ist offenbar nicht heiß genug, um die ultraviolette Gruppe dieser Verbindung stark zu erzeugen. Diese Regel gilt ohne Ausnahme für alle 16 Haloide und auch angenähert für die Oxyde, wenn man annimmt, daß meine Erklärung für den Ursprung der beobachteten Doppelflecken in allen Spektren richtig ist. Für Magnesium lassen die Untersuchungen von Liveing und Dewar keinen Zweifel über den Ursprung. Die Lagen der Oxydgruppe sind indessen nur angenähert richtig, wenn man die stärksten Punkte der Gruppen in Rücksicht nimmt. Im Fall von Baryum liegt das Spektrum des Oxyds auf der violetten Seite des Fluoridspektrums, bei Strontium fallen beide aufeinander, und bei Ca und Mg liegt das Spektrum der Fluoride nach kürzeren Wellenlängen hin. Dies kann nicht überraschen, wenn man die großen Unterschiede in der Struktur der Oxyd- und Haloidspektra bedenkt.

Bei dieser Besprechung über die Lage der Bänder sind die wenigen Banden am gelben Ende einiger Spektrogramme von Ca und Sr nicht berücksichtigt worden, da diese Banden nur das kurzwellige Ende einer vollkommen anderen Gruppe am roten Ende des Spektrums darstellen.

Wenn man Magnesium beiseite läßt, so ist zu ersehen, daß, wenn man von Metall zu Metall in der Richtung abnehmenden Atomgewichts geht, nicht nur die ganzen Gruppen nach Violett verschoben sind, sondern auch die Bänder für irgend ein bestimmtes Haloid z. B. die Chloride. Diese Regel gilt auch für Magnesiumjodid und -bromid, nicht aber für Magnesiumchlorid und -fluorid. Das starke Band von Magnesiumchlorid hat etwa dieselbe Wellenlänge, wie die beiden Hauptbänder von Calciumchlorid, und die Bänder von Magnesiumfluorid liegen erheblich nach Rot hin, im Vergleich zu Calciumfluorid.

Dieses abweichende Verhalten von Magnesium und die anders geartete Struktur der Bänder kann man erklären durch die Tatsache, daß Magnesium weniger nahe verwandt ist mit Ca, Sr und Ba, als diese untereinander. Aber es ist auch möglich, daß diese Bänder der Magnesiumverbindungen den starken roten und gelben Gruppen entsprechen, welche oben erwähnt wurden, und daß die eigentlich in Vergleich zu ziehenden Bänder, welche sich in der Regel fügen sollten, weiter nach Ultraviolett hinliegen — zu weit, um in der Flamme zu erscheinen.

Das Fehlen von Bändern in dem Spektrum von Berrylium-chlorid kann auch durch zu niedere Temperatur der Flamme erklärt werden.

§ 12. Ähnlichkeit der Struktur der Bandenserien in den Spektren von Calciumchlorid, -bromid und -jodid; Strontiumchlorid, -bromid und -jodid; Baryumchlorid, -bromid und -jodid.

Die Natur der Banden dieser Salze ist schon besprochen worden. Wie gesagt, sind die Bandenserien der Calcium- und Strontiumsalze sehr ähnlich, und die der Baryumsalze können, wenn sie auch nicht so ähnlich sind, doch auf denselben Typus gebracht werden, wenn man gewisse Annahmen macht. Es bleibt jetzt übrig, zu sehen, wie genau die einzelnen Serien zahlenmäßig stimmen, und wie sie sich zahlenmäßig zueinander verhalten.

Folgende Tabellen zeigen sämtliche Köpfe der betreffenden Spektren in Serien geordnet, wobei die Köpfe in Schwingungszahlen angegeben sind.

In dieser Tabelle sind die Serien in A-Serien und B-Serien gespalten und diese wieder geteilt in Serien 1, 2 usw. Die Symbole der früheren Tabellen sind beigefügt und zeigen, zu welcher Bande irgend ein Kopf gehört. Banden, die Aaα und Baα heißen, sind Hauptbanden, die Indices β, γ, δ usw. und b, c, d usw. bezeichnen die Entfernung von der Hauptbande und eine Abnahme der Intensität, wobei die Banden mit griechischem Index nach der kurzwelligen Seite und Banden mit lateinischem Index nach der langwelligen Seite der Hauptbande liegen. Die Systeme bestehen, wie gesagt, aus zwei identischen, gegeneinander verschobenen Serien, daher sind die Serien in Reihen A und B gespalten. Die Mittelwerte der Abstände A—B, die in folgender Tabelle für jede Bande angegeben sind, zeigen die Verschiebung. Die Mittelwerte sind mit

$CaCl_2$-Serien.

Abstand der Paare = 13

Bd	A-Serien „1“	„2“	„3“	„4“	„5“	„6“	A—B	Bd	B-Serien „1“	„2“	„3“	„4“
A_δ	27432						(73)	B_δ	(27359)			
	251	27389							(246)			
		242	(27346)									
			(233)	(27304)								
A_γ	27181			(232)			(68)	B_γ	(27113)			
	294	27147					(75)		(301)	(27072)		
		292	(27113)				(84)			(290)	(27029)	
			(295)	(27072)			(80)					(26992)
					(27029)							
						(26992)						
A_β	26887						75	B_β	26812			
	331	26855					73		332	26782		
		330	26818								(3×324)	(3×320)
$A_{a\alpha}$	26556						76	$B_{a\alpha}$	26480			
	360	26525								2×348		
		356	2×338						361			
A_b	26196						77	B_b	26119			
	397	26169					84		(388)	26085		
		395	26142				84				26058	
			389									26032
A_c	25799						(68)	B_c	(25731)			
	(403)	25774							(388)			
			25753									
A_d	(25396)						(53)	B_d	(25343)			
	(470)								(489)			
A_e	(24926)						(72)	B_e	(24854)			
						Mittelwert =	76,3					

$CaBr_2$-Serien.

ΔN der Paare < 8.

Bd	A-Serien „1"	„2"	„3"	„4"	„5"	A—B	Bd	B-Serien „1"	„2"
Aδ	*(26226)*					*(230)*	Bδ	*(25996)*	
	(203)							*(193)*	
Aγ	26023					220	Bγ	25803	
	235	25996						234	
		229	25969						
			224	25943					
					25916				
Aβ	25788					219	Bβ	25569,4	
	261	25767				218		263,0	25549
		261	25745						261
Aaa	25527,3					220,9	Baa	25306,4	
	281,0	25506				218		283,2	25288
		281	2×270						279
Ab	25246,3					223,1	Bb	25023,2	
	(316)	25225,0				216		*(309)*	25009
			25205						
Ac	*(24900)*					*(186)*	Bc	*(24714)*	
				Mittelwert =		219,5			

CaJ_2-Serien.

ΔN der Paare < 5.

Bd	A-Serien „1"	A—B	Bd	B-Serien „1"
Aγ	24109			
	163			
Aβ	23946	426	Bβ	23520
	206			204
Aaa	23740	424	Baa	23316
	241			246
Ab	23499	429	Bb	23070
	285			280
Ac	23214	424	Bc	22790
	Mittelwert =	425,8		

Rücksicht auf die Genauigkeit der Messung der Banden genommen. Die Schwingungszahlen der besonders diffusen Köpfe und die davon abhängigen Differenzen sind in vorstehender Tabelle in Kursivschrift geschrieben.

Es war bemerkt worden, daß die schmalen Banden, die zusammen breite Banden bilden, Serien von Paaren bilden, die in den verschiedenen Banden verschieden sind. Sie variieren in einer solchen Weise, daß es berechtigt erscheint, daß 1., 2., 3. usw. Paar einer Bande mit dem 1., 2., 3. usw. einer andern zusammenzustellen. Diese Gruppierung gibt die Serien „1", „2", „3" usw. der Tabellen.

$SrCl_2$-Serien.

ΔN der Paare = 4,9

Bd	A-Serien „1"	„2"	„3"	„4"	„5"	A—B	Bd	B-Serien „1"	„2"	„3"	„4"	„5"
A_γ	(25928)					(145)	B_γ	25783				
	(251)							266	25765			
									269			
A_β	25677					160	B_β	25517				
	277	25657				161		274	25496			
		279	25632			158			271	25474		
			273	25615		161				269	25454	
					25600	163						25437
$A_{a\alpha}$	25400,0					156,7	$B_{a\alpha}$	25243,3				
	301,2	25378				153		298,5	25225			
		297	25359			154			300	25205		
			298							301		
A_b	25098,8					154,0	B_b	24944,8				
	(339)	25080,8				155,6		333	24925,2			
		(342)	25060,5			156,1				24904,4		
A_c	(24760)					(148)	B_c	24612				
	(360)	(24738)						367				
A_d	(24400)					(155)	B_d	24245				
					Mittelwert =	156,0						

$SrBr_2$-Serien.

ΔN der Paare klein.

Bd	A-Serien „1"	„2"	„3"	„4"	„5"	A—B	Bd	B-Serien „1"	„2"	„3"	„4"	„5"
A_δ	(25240)					(321)	B_δ	(24919)				
	(182)							(184)				
A_γ	25058					323	B_γ	24735				
	190	25042,6				319		189	24724			
		186,8							189	24711		
											24699	
												24685
A_β	24868,3					321,8	B_β	24546,5				
	203,7	24855,8				321,1		203,8	24534,7			
		205,3	24843,2						202			
				24832								
					24823							
A_{aa}	24664,6					321,9	B_{aa}	24342,7				
	215,4	24650,5				318		214,6	24333			
		211,4	2 × 207						215			
				2 × 206								
A_b	24449,2					321,1	B_b	24128,1				
	224	24439,1				321		(233)	24118			
		223	24429									
			222	24420								
A_c	24225					(330)	B_c	(23895)				
	(231)	24216						(218)				
			24207									
A_d	(23994)					(317)	B_d	(23677)				
	(252)							(216)				
A_e	(23742)					(311)	B_e	(23431)				
					Mittelwert =	321,2						

SrJ_2-Serien.

Δ N der Paare sehr klein.

Bd	A-Serien „1“	A—B	Bd	B-Serien „1“
			B_η	*(23497)*
				(115)
A_ζ	*(23950)*	*(568)*	B_ζ	*(23382)*
	(129)			*(115)*
A_ε	23821	554	B_ε	23267
	(132)			139
A_δ	*(23689)*	*(561)*	B_δ	23128
	(151)			147
A_γ	23538	557	B_γ	22981
	156			151
A_β	23382	552	B_β	22830
	160			162
$A_{a\alpha}$	23222	554	$B_{a\alpha}$	22668
	171			175
Ab	23051	554	Bb	22493
	187			181
Ac	22864	552	Bc	22312
	(179)			*(185)*
Ad	*(22685)*	*(558)*	Bd	*(22127)*
	(204)			
Ae	*(22481)*			
	(185)			
Af	*(22296)*			
	Mittelwert =	554,0		

$BaCl_2$-Serien.

Bd	A-Serien „1“	A—B	Bd	B-Serien „1“
			B_γ	19606
				260
A_β	19739	393	B_β	19346
	274			270
$A_{a\alpha}$	19465	389	$B_{a\alpha}$	19076
	289			285
Ab	19179	385	Bb	18791
	Mittelwert =	389		

In der Mehrzahl der Fälle kann man nur kleine Stücke der Serien 2, 3 usw. beobachten und oft gar nicht. Letzteres trifft in der Tat zu bei Baryumchlorid, -bromid und -jodid. Man braucht aber nur anzunehmen, daß hier die mittlere erste Differenz schnell abnimmt mit wachsender Nummer der Serie und daß gerade bei der Hauptbande die Hauptglieder der verschiedenen Serien 1, 2, 3 usw. gegeneinander verschoben sind.

Bei Baryumchlorid muß man annehmen, daß in Bande A$a\alpha$ oder B$a\alpha$ die Glieder der „2“, „3“ usw. Serien zur langwelligen

Seite des Gliedes „1“ liegen. Aber schon bei Bande Ab und Bb liegen diese weiteren Glieder zur kurzwelligen Seite des Gliedes „1“. Bei Baryumbromid verhalten sich die verschiedenen Serien ebenso, nur daß schon bei der Hauptbande die verschiedenen Glieder übereinander liegen, und endlich bei Baryumjodid liegen die weiteren Glieder zur kurzwelligen Seite des Gliedes „1“ auch in der Hauptbande.

$BaBr_2$-Serien.

Bd	A-Serien „1“	A—B	Bd	B-Serien „1“
A_γ	19627			
	220			
A_β	19407	544	B_β	18863
	206			207
$A_{a\alpha}$	19201	545	$B_{a\alpha}$	18656
	192			193
A_b	19009	546	B_b	18463
				181
			B_c	18282
	Mittelwert =	545		

BaJ_2-Serien.

Bd	A-Serien „1“	A—B	Bd	B-Serien „1“
A_β(?)	(*18636*)	(*760*)	B_β(?)	(*17876*)
	(*60*)			(*55*)
$A_{a\alpha}$	18576	755	$B_{a\alpha}$	17821
	(*16*)			(*14*)
A_b (?)	(*18560*)	(*753*)	B_b(?)	(*17807*)
	Mittelwert =	756		

Ein Blick auf die ersten Differenzen obiger Tabelle zeigt, daß sie derart variieren, daß die zweiten Differenzen angenähert konstant sind. Genaueres Studium der ersten Differenzen zeigt aber, daß die zweiten Differenzen wahrscheinlich nicht streng konstant sind. Leider reicht die Zahl der genau bestimmten ersten Differenzen nicht aus, um zu sehen, wie diese verlaufen.

Da die zweiten Differenzen annähernd konstant und dabei ziemlich groß sind, erscheint es möglich, daß die Konstanten einer Gleichung von der Form

$$N = A \pm (B\,m + C)^2$$

eine Bedeutung haben könnten. Ich habe daher solche Kon-

stanten ausgerechnet. Die Gleichung bei diesen Verbindungen hat die Form:

$$N = A - (B m - C)^2,$$

wobei bei den meisten Verbindungen A, B und C positive Konstanten sind, wenn $m = 0$ bei der Hauptbande, $m = +1, +2, +3$ usw. bei Banden mit griechischem Index und $m = -1, -2, -3$ usw. bei Banden mit lateinischem Index. Bei $BaBr_2$ und BaJ_2 aber muß man entweder ein negatives B haben oder $m = -1, -2, -3$ usw. bei Banden mit griechischem Index und $m = +1, +2, +3$ usw. bei Banden mit lateinischem Index haben. Außerdem sind die beiden Konstanten B und C imaginär. Man kann die imaginären Konstanten umgehen, einfach durch eine Verwandlung der Formel in

$$N = A + (B m + C)^2.$$

Dieses Verhalten der $BaBr_2$- und BaJ_2-Banden erinnert an das ähnliche Verhalten der $BaFl_2$-Banden gegen die $CaFl_2$- und $SrFl_2$-Banden, welches Fabry gefunden hat (siehe S. 258). Man sieht leichter, warum eine Veränderung der Formel vorkommt, wenn man die Formel so umschreibt, daß:

$$N = \alpha + \beta m + \gamma m^2.$$

Ein Zeichenwechsel von γ bei $BaBr_2$ und BaJ_2 erklärt alles und dieses ist, wie gleich gezeigt wird, zu erwarten.

Tabelle der Konstanten einer Gleichung der Form $N = A - (B m + C)^2$.

Verbindung	A		B	C
	A1-Serie	B1-Serie	A1- und B1-Serien	A1- und B1-Serien
$CaCl_2$	28512	28436	3,90	44,23
$CaBr_2$	26918	26698	3,67	37,28
CaJ_2	24389	23963	4,42	25,45
$SrCl_2$	26934	26788	3,71	39,15
$SrBr_2$	26562	26241	2,39	43,56
SrJ_2	24782	24228	2,11	39,50
$BaCl_2$	22076	21687	2,74	51,10
$BaBr_2$	17771	17226	$-2.65\sqrt{-1}$	$37,81\sqrt{-1}$
BaJ_2	18561	17805	$-4.58\sqrt{-1}$	$3,93\sqrt{-1}$

Diese Konstanten wurden graphisch bestimmt mit Rücksicht auf das Gewicht, daß den Messungen beigelegt wurde.

Folgende Tabelle zeigt, wie genau die Köpfe sich durch eine solche einfache Formel darstellen lassen. Der Verlauf der Abweichungen bei genau bestimmten Köpfen, zeigt daß die Formel nicht streng richtig ist.

Prüfung der Formel $N = A - (Bm + C)^2$.

Betreffende Verbindung und Serie	m	N berechnet	N beobachtet	Diff. beob.—ber.
$CaCl_2$ A 1	−3	27454	27432	−22
	−2	27185	27181	− 4
	−1	26886	26887	+ 1
	0	26556	26556	0
	+1	26195	26196	+ 1
	+2	25805	25799	− 6
	+3	25584	(*25396*)	(+ *12*)
	+4	24932	(*24926*)	(− *6*)
$CaCl_2$ B 1	−3	27378	(*27359*)	(− *19*)
	−2	27109	(*27113*)	(+ *4*)
	−1	26810	26812	+ 2
	0	26480	26480	0
	+1	26119	26119	0
	+2	25729	(*25731*)	(+ *2*)
	+3	25308	(*25343*)	(+ *35*)
	+4	24856	(*24854*)	(− *2*)
$CaBr_2$ A 1	−3	26228	(*26226*)	(− *2*)
	−2	26022	26023	+ 1
	−1	25788	25788	0
	0	25528	25527	− 1
	+1	25241	25246	+ 5
	+2	24926	(*24900*)	(− *26*)
$CaBr_2$ B 1	−3	26008	(*25996*)	(− *12*)
	−2	25802	25803	+ 1
	−1	25568	25569	+ 1
	0	25308	25306	− 2
	+1	25021	25023	+ 2
	+2	24706	(*24714*)	(+ *8*)
CaJ_2 A 1	−2	24113	24109	− 4
	−1	23947	23946	− 1
	0	23741	23740	− 1
	+1	23497	23499	+ 2
	+2	23213	23214	+ 1
CaJ_2 B 1	−1	25521	23520	− 1
	0	23315	23316	+ 1
	+1	23071	23070	− 1
	+2	22787	22790	+ 3
$SrCl_2$ A 1	−2	25928	(*25928*)	(*0*)
	−1	25678	25677	− 1
	0	25401	25400	− 1
	+1	25098	25099	+ 1
	+2	24765	(*24760*)	(− *5*)
	+3	24406	(*24400*)	(− *6*)
$SrCl_2$ B 1	−2	25772	25783	+11
	−1	25522	25517	− 5
	0	25245	25243	− 2
	+1	24942	24945	+ 3
	+2	24609	24612	+ 3
	+3	24250	24245	− 5

Prüfung der Formel $N = A - (Bm + C)^2$ (Fortsetzung).

Betreffende Verbindung und Serie		m	N berechnet	N beobachtet	Diff. beob.—ber.
$SrBr_2$	A I	−3	25238	(25240)	(+ 2)
		−2	25058	25058	0
		−1	24867	24868	+ 1
		0	24665	24665	0
		+1	24451	24449	− 2
		+2	24225	24225	0
		+3	23989	(23994)	(+ 5)
		+4	23740	(23742)	(+ 2)
	B I	−3	24917	(24919)	(+ 2)
		−2	24737	24735	− 2
		−1	24546	24546	0
		0	24344	24343	− 1
		+1	24130	24128	− 2
		+2	23904	(23895)	(− 9)
		+3	23668	(23677)	(+ 9)
		+4	23419	(23431)	(+ 12)
SrJ_2	A I	−5	23944	(23950)	(+ 6)
		−4	23817	23821	+ 4
		−3	23682	(23689)	(+ 7)
		−2	23537	23538	+ 1
		−1	23384	23382	− 2
		0	23222	23222	0
		+1	23051	23051	0
		+2	22870	22864	− 6
		+3	22682	(22685)	(+ 3)
		+4	22483	(22481)	(− 2)
		+5	22277	(22296)	(+ 19)
	B I	−6	23508	(23497)	(− 11)
		−5	23390	(23382)	(− 8)
		−4	23263	23267	+ 4
		−3	23128	23128	0
		−2	22983	22981	− 2
		−1	22830	22830	0
		0	22668	22668	0
		+1	22497	22493	− 4
		+2	22316	22312	− 4
		+3	22128	(22127)	(− 1)
$BaCl_2$	A I	−1	19737	19739	+ 2
		0	19465	19465	0
		+1	19177	19176	− 1
	B I	−2	19606	19606	0
		−1	19348	19346	− 2
		0	19076	19076	0
		+1	18788	18791	+ 3
$BaBr_2$	A I	−2	19629	19627	− 2
		−1	19408	19407	− 1
		0	19201	19201	0
		+1	19007	19009	+ 2

Prüfung der Formel $N = A - (Bm + C)^2$ (Fortsetzung).

Betreffende Verbindung und Serie		m	N berechnet	N beobachtet	Diff. beob.—ber.
$BaBr_2$	B 1	−1	18863	18863	0
		0	18656	18656	0
		+1	18462	18463	+1
		+2	18284	18282	−2
BaJ_2	A 1	−1	18633	(*18636*)	(+ *3*)
		0	18576	18576	0
		+1	18561	(*18560*)	(− *1*)
	B 1	−1	17877	(*17876*)	(− *1*)
		0	17820	17821	−1
		−1	17805	(*17807*)	(+ *2*)

§ 13. Beziehungen der Banden zum Atomgewicht.

Besondere Beziehungen zwischen den Konstanten der Serien der verschiedenen Verbindungen und dem Molekulargewicht habe ich nicht gefunden. Solche würden für beinahe strenge Gültigkeit der Formel $N = -(Bm + C)^2$ sprechen. Ich glaube, daß es zweckmäßiger ist, die Verbindungsspektra nur in ihren Hauptbanden zu vergleichen und in den ersten und zweiten Differenzen der den Hauptbanden unmittelbar benachbarten Banden.

Ich habe die geschlossene Gleichung $N = A - (Bm + C)^2$ gebraucht wegen der Resultate von Fabry. Da aber bei diesen Verbindungen die zweiten Differenzen wahrscheinlich nicht streng konstant sind, so wäre vielleicht zweckmäßiger, zu schreiben:

$$N = \alpha + \beta m + \gamma m^2,$$

wobei höhere Potenzen von m weggelassen sind wegen Mangel an scharfen Köpfen. Bei dieser Form der Gleichuug zeigen die Konstanten keinen Sprung bei $BaBr_2$ und BaJ_2.

Tabelle der Konstanten einer Gleichung der Form
$$N = \alpha + \beta m + \gamma m^2.$$

			Cl_2	Diff.	Br_2	Diff.	J_2
α	Serie A1	Ca	26556	1028	25528	1787	23741
		Diff.	1155		863		519
		Sr	25401	736	24665	1443	23222
		Diff.	5936		5464		4646
		Ba	19465	264	19201	625	18576
	Serie B1	Ca	26480	1172	25308	1993	23315
		Diff.	1235		964		647
		Sr	25245	901	24344	1676	22668
		Diff.	6169		5688		4848
		Ba	19076	420	18656	836	17820

Tabelle der Konstanten einer Gleichung der Form $N = \alpha + \beta m + \gamma m^2$ (Fortsetzung).

		Cl_2	Diff.	Br_2	Diff.	J_2
β Serien A1 u. B1	Ca	−345	+71	−274	+ 49	−225
	Diff.	+ 55		65,8		58,3
	Sr	−290	+81,8	−208,2	+ 41,5	−166,7
	Diff.	+ 10		8,2		130,7
	Ba	−280	+80	−200	+164	− 36
		Cl_2	Diff.	Br_2	Diff.	J_2
γ Serien A1 u. B1	Ca	−15,2	+ 1,7	−13,5	+ 6,0	−19,5
	Diff.	+ 1,45		+ 7,8		+15,05
	Sr	−13,75	+ 6,05	− 5,7	+ 1,25	− 4,45
	Diff.	+ 6,25		+12,7		+25,45
	Ba	− 7,5	− 14,5	+ 7,0	+14,0	+21,0

Zwischen diesen Konstanten und dem Molekulargewicht ist auch keine genaue Beziehung zu finden. Indessen die Konstanten variieren sehr regelmäßig z. B.

Bei irgend einem Metall nehmen $|\alpha|$ und $|\beta|$ ab mit zunehmendem Atomgewicht des gebundenen Haloids.

Bei irgend einem Haloid nehmen $|\alpha|$ und $|\beta|$ ab mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls.

Bei irgend einem Haloid nimmt $-\gamma$ ab mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls; je größer das Atomgewicht des Haloids, desto schneller nimmt $-\gamma$ ab. Das Atomgewicht des Haloids hat aber wenig Einfluß auf die Größe der Konstante γ.

Noch eine Form für die Gleichung, welche die Serien darstellt, ist

$$N = a + b(m + c)^2,$$

wobei:

$$a = A \quad \text{der Gleichung} \quad N = A - (Bm = C)^2$$
$$b = \gamma \quad \text{„} \quad \text{„} \quad N = \alpha + \beta m + \gamma m^2$$
$$c = C/B \quad \text{„} \quad \text{„} \quad N = A - (Bm + C)^2.$$

Die folgende Tabelle zeigt c

	Cl_2	Br_2	J_2
Ca	11,34	10,16	5,76
Sr	10,55	18,23	18,72
Ba	18,65	− 14,27	− 0,86.

Ich sehe keinen besonderen Zusammenhang zwischen c und Molekulargewicht.

Wie gesagt, ich glaube, daß man bei diesen Verbindungsspektren am zweckmäßigsten nur die Hauptbänder und die Bänder

neben diesen vergleicht. Zu diesem Zwecke braucht man am besten die Formel

$$N = \alpha + \beta m + \gamma m^2,$$

wobei

$m = -1$ bei Bde $A\beta$ und $B\beta$
$m = 0$ „ „ $Aa\alpha$ „ $Ba\alpha$
$m = +1$ „ „ Ab „ Bb
$\alpha = N$ „ „ $Aa\alpha$ „ $Ba\alpha$
$\beta =$ erste Differenz bei den Hauptbanden
$\gamma = {}^1/_2$ zweite „ „ „ „.

Tabelle der Konstanten einer Gleichung der Form $N = \alpha + \beta m + \gamma m^2$, wenn man nur die Hauptbänder betrachtet.

		Cl_2	Diff.	Br_2	Diff.	J_2
Mittelwert bei α Bd $A_{a\alpha}$ u. Bd $B_{a\alpha}$	Ca	26518	1101,5	25416 5	1888 5	23528
	Diff.	1196,5		912,5		583
	Sr	25321,5	817,5	24504	1559	22945
	Diff.	6151,9		5575,5		4746,5
	Ba	19270,5	342,0	18928,5	730,0	18198,5
		Cl_2	Diff.	Br_2	Diff.	J_2
Mittelwert bei β Bd $A_{a\alpha}$ u. Bd $B_{a\alpha}$	Ca	−346,0	+74,0	−272,0	+ 47,8	−224,2
	Diff.	+ 58,4		+ 62,6		+ 57,2
	Sr	−287,6	+78,2	−209,4	+ 42,4	−167,0
	Diff.	+ 7,9		+ 9,9		+130,8
	Ba	−279,7	+80,2	−199,5	+163,3	− 36,2
		Cl_2	Diff.	Br_2	Diff.	J_2
Mittelwert bei γ Bd $A_{a\alpha}$ u. Bd $B_{a\alpha}$	Ca	− 14,5	+ 4,5	− 10,0	− 9,2	− 19,2
	Diff.	+ 2,3		+ 4,4		+ 13,2
	Sr	− 12,2	+ 6,6	− 5,6	− 0,4	− 6,0
	Diff.	+ 4,7		+ 12,6		+ 27,2
	Ba	− 7,5	+14,4	+ 7,0	+ 14,2	+ 21,2

In dieser Tabelle variieren α und β, wie α und β oben, die aus den sämtlichen Banden einer Serie berechnet waren. Die Konstanten aber, welche im Verhältnis zu ihrer Größe am meisten durch das Weglassen von Banden, die entfernt von den Hauptbanden liegen, geändert werden, zeigen merkwürdigerweise eine scheinbare kinematische Beziehung zwischen den Verbindungen. Wenn man die Konstanten γ in Zeilen und Reihen nach Atomgewicht, wie in der Tabelle, ordnet, so bilden die zweiten Differenzen, aus den verschiedenen Reihen oder Zeilen zusammengruppiert, eine arithmetische Reihe.

	Cl_2		Br_2		J_2
Δ'	+ 2,3		+ 4,4		+ 13,2
Δ''	+ 2,4	+ 5,8	+ 8,2	+ 5,8	+ 14,0
Δ'	+ 4.7		+ 12,6		+ 27,2,

oder

	Ca		Sr		Ba
Δ'	+ 4,5		+ 6,6		+ 14,4
Δ''	− 13,7	+ 6,7	− 7,0	+ 6.8	− 9,2
Δ'	− 9,3		− 0,4		+ 14,2.

Eine merkwürdige, zahlenmäßige Beziehung zwischen Banden und Atomgewicht tritt in den Abständen der Bandenpaare zutage. Wenn man „A—B" der Serientabellen n nennt, so gilt die Gleichung

$$\sqrt{n} = A + Ba^2 + b\sqrt[3]{K - ka},$$

wobei A, B, K und k konstant für $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2, $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrJ_2, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2 sind.

a = Atomgewicht des Metalls,
b = „ „ Haloids.

Wenn man

$A = 2,5$, $B = 0,000761$, $K = 0,000447$ und $k = 0,00000265$

setzt, dann ergibt diese Formel:

Verbindung	n Berechnet	n Beobachtet
$CaCl_2$	75	76
$CaBr_2$	220,5	219,5
CaJ_2	454	426
$SrCl_2$	157	156
$SrBr_2$	319	321
SrJ_2	552	554
$BaCl_2$	394	389
$BaBr_2$	563	545
BaJ_2	777	756

Wenn man die Abstände in Wellenlängen statt n benützt, so ist die viel einfachere Formel

$$\frac{\sqrt{\Delta\lambda}}{\text{Molekulargewicht}} = \text{konstant},$$

annähernd richtig für $CaCl_2$, $CaBr_2$, CaJ_2, $SrCl_2$, $SrBr_2$ und SrJ_2, gilt aber nicht für Ba-Salze.

Diese Resultate zeigen am deutlichsten, daß eine enge Beziehung existiert zwischen den Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen; und daß oft die Atomgewichte der verbundenen Substanzen einen guten Hinweis geben für die Änderungen, die vorkommen. Ich habe keinen Zweifel, daß die hier mit kleinem Gitter

gemessenen und vielfach neuen Spektren ein schönes Material zu Untersuchungen mit großen Gittern geben würden, und daß vieles Wichtige zur Erforschung der Materie des Moleküls herauskommen würde. Und ich meine, daß man sowohl nach Beziehungen in Wellenlängen, als nach Beziehungen in Schwingungszahlen suchen sollte.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. Kayser meinen herzlichsten Dank aussprechen, da er mich in dieses hochinteressante Gebiet der Physik eingeführt hat, und da er mir während der Anfertigung vorliegender Arbeit in freundlichster Weise mit vortrefflichen Ratschlägen zur Seite gestanden hat.

Bibliographie.

Ames, J. S. (1890), „On some Gaseous spectra: Hydrogen, Nitrogen." Phil. Mag. (5) **30**, pag. 48—58 (1890).

Deslandres, H. (1886), „Spectres du pôle négativ de l'azote. Loi générale de répartition des raies dans les spectres de bandes." Comptes Rendus **103**, pag. 375—379 (1886).

Derselbe (1887), „Loi de répartition des raies et des bandes communes a plusieurs spectres de bandes. Analogie avec le loi de succession des sons d'un corps solide." Comptes Rendus **104**, pag. 972—976 (1887).

Derselbe (1903), „Caractères principaux des spectres de lignes et de bandes, Considérations sur les origines de ces deux spectres." Comptes Rendus **137**, pag. 1013—1018 (1903).

Derselbe (1888), Spectre de bandes ultra-violet des composés hydrogénés et oxygénés du carbone." Comptes Rendus **106**, pag. 842—846 (1888).

Ditte, A. (1871), „Sur les spectres du soufre, du sélénium et du tellure." C. R. **73**, pag. 622—624 (1871), auch: Sur les spectres des corps appartenants aux familles de l'azote et du chlore. C. R. **73**, pag. 738—742 (1871).

Eder, Josef Maria (1890), Über das sichtbare und das ultra-violette Emissionsspektrum schwachleuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe (Swansches Spektrum) und der oxyhydrogen-Flamme (Wasserdampfspektrum). Denkschriften d. math.-physik. Cl. d. Wien. Akad. **57** (1890).

Eder und E. Valenta (1893), Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum. Flammenspektrum von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum und das Verbindungspektrum der Borsäure. Denkschriften der math.-physik. Cl. d. Wien. Akad. **60** (1893).

Derselbe (1894), Über die verschiedenen Spektren des Quecksilbers. Denkschr. d. math.-physik. Cl. d. Wien. Akad. **61** (1894).

Hagenbach, A. und Konen, H. (1905), Atlas der Emissionsspektren der Elemente. Jena bei Fischer 1905.

Hartley, W. N. and Ramage, H. (1901), Banded flame-spectra of metals. Trans Roy. Dublin soc. (2) **7**, pag. 339—352 (1901).

Julius, W. H. (1888), Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleißes 1889. Auch Arch. Néerland **22**, pag. 310 bis 384 (1888).

Jungbluth, Fr. (1904), Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der dritten Cyanbandengruppe. Dissert. Bonn 1904. Auch Astrophys. J. **20**, pag. 237—252 (1904).

Kayser, H. und **Runge, C.** (1889), Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspektra der Kohle. Abhandlung. Berlin Akad. 1889.

Kayser, H. (1900), Handbuch der Spektroskopie Bd. I. Leipzig 1900.

Derselbe (1901), Astrophysical Journal **13**, pag. 329 (1901).

Derselbe (1902), Handbuch der Spektroskopie Bd. II. Leipzig 1902.

King, A. S. (1901), Some new pecularities in the structure of the cyanogen Bands. Astrophys. J. **21**, pag. 323—330 (1901).

Derselbe (1905), „Emission spectra from Electric Oven." Astrophys. J. **21**, pag. 236—257 (1905).

Lecoq de Boisbaudran (1874), „Spectres lumineux." Paris 1874.

Derselbe (1870), „Sur la constitution des spectres lumineux". Comptes Rendus **70**, pag. 974—977 (1870).

Lester, O. C. (1904), „On the Oxygen Absorption Bands of the solar spectrum." Astrophys. J. **20**, pag. 81—104 (1904).

Liveing, G. D. and **Dewar, J.** (1881), Over Magnesium. Proc. Roy. soc. **32**, pag. 189 (1881).

Dieselben, Investigations on the spectrum of Magnesium. Proc. Roy. soc. **44**, pag. 241—252 (1888).

Dieselben (1888), On the spectrum of the Oxyhydrogen flame. Phil. Trans. **179**, I pag. 27—42 (1888).

Lockyer, J. N. (1873), Researches in spectrum-Analysis in Connection with the spectrum of the sun. II, Phil. Trans. **163**, pag. 639—658 (1873).

Mitscherlich, A. (1864), Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121**, S. 459—488 (1864).

Morse, Harry W. (1904), „Spectra from the Wehnelt Interrupter." Astrophys. J. **19**, pag. 162—186 (1904).

Thiele, J. N. (1898), Resolution into series of the third band of the carbon band-spectrum. Astrophys. J. **8**, pag. 1—27 (1898).

Derselbe (1899), „Nogle spectronomiske resultater." Overs. Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Forh. 1899, pag. 143—152.

Troost, E. und **Hautefeuille, P.** (1871), „Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titan et du zirconium. C. R. **73**, pag. 620—622 (1871).

Wiedemann, E. (1904), Über Verbindungsspektren. Festschrift für Boltzmann, S. 826—831. Leipzig 1904.

Wood, R. W. (1905), The fluorescence of sodium vapour and the resonance radiation of electrons. Phil. Mag. (6) **10**, pag. 513—525 (1905).

Referate.

Bücherbesprechungen.

Hans Lehmann. Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie mittels stehender Lichtwellen nach Lippmanns Methode. 89 S. mit 2 Figurentafeln und 3 Spitzertypien. Freiburg i. Br., C. Trömer, 1906.

Die nicht nur in praktischer, sondern auch in theoretischer Hinsicht sehr wertvolle Monographie enthält nach einem historischen Überblick eine Zusammenfassung der Untersuchungen des Verf. über die spektrale Herstellung „synchroner" Mischfarben, bei denen die verschiedenfarbigen Lichtstrahlen nicht nur örtlich, sondern auch zeitlich zusammenfallen, sowie über die Möglichkeit der Wiedergabe synchroner und asynchroner Mischfarben mit richtigen Intensitätsverhältnissen der Komponenten. Daran schließt sich die Beschreibung einer neuen Abstimmungsmethode (vgl. diese Zeitschr. Bd. III, 165. 1905) sowie eines Verfahrens zur Beseitigung der Oberflächenwelle. Der Verf. diskutiert ferner die für die Praxis sehr wichtige Tatsache, daß sich nichthomogene Farben lediglich bei Anwendung von Quecksilberspiegeln, nicht aber mittels fester Metallreflektoren (die immer eine Luft- bzw. Bindemittelschicht zwischen sich und der Emulsion bedingen) wiedergeben lassen. Die von verschiedenen Forschern vergeblich gesuchten „optischen Obertöne" konnte der Verf. durch den Anhauchversuch nachweisen. Ein ausführlicher Abschnitt schildert Praxis, Vorteile und Nachteile der Lippmann-Photographie, die Struktur der Negative sowie die Natur des Silberniederschlags. Den Schluß bildet ein interessantes theoretisch-optisches Kapitel. — In der lesenswerten Schrift sind zahlreiche für die Farbenphotographie mittels stehender Lichtwellen wichtige neue Gesichtspunkte und entschiedene Fortschritte verzeichnet, was der Ref. aus dem Grunde noch besonders betonen möchte, da von anderer, um dieses Gebiet hochverdienter Seite die Lehmannschen Versuche, wie mehrere Besprechungen erkennen lassen, sehr unterschätzt worden sind. K. Schaum.

Victor Henri. Cours de Chimie physique, suivi d'applications à la Chimie et à la Biologie. Fasc. I. 336 S. Paris, A. Hermann, 1906.

Der Verf. gibt eine streng wissenschaftliche Darstellung der Grundlehren der physikalischen Chemie. Das Werk setzt gleich mit der Theorie der Lösungen ein, stellt also erhebliche Anforderungen an die Vorkenntnisse des Lesers. Daran schließen sich Kapitel über elektrische Leitfähigkeit, Ionentheorie, osmotischen Druck, Diffusion, Molekulargewichtsbestimmungen, Absorption, Verteilungssatz, Oberflächenspannung, optische Eigenschaften und elektromotorische Kräfte. Wir werden nach Erscheinen der weiteren Abschnitte auf das schöne Werk zurückkommen.

K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 10.

Spektroskopische Untersuchung über die Verschiedenartigkeit der Teile des galvanischen Lichtbogens.

Von Willy Beckmann.

Mit 1 Tafel.

Von großer Bedeutung für die Spektralanalyse ist der galvanische Lichtbogen geworden; besitzen wir doch in ihm eine so hohe Temperatur, in der alle uns bekannten Elemente und Verbindungen verdampfen. Benutzt man nun bei spektroskopischen Untersuchungen den Bogen als Lichtquelle, so wird man stets je nach den Umständen mehr oder weniger mit Unterschieden der Spektren in den verschiedenen Teilen des Bogens zu rechnen haben. Dieses bemerkt zuerst Lockyer und gründet darauf seine Methode der langen und kurzen Linien, wonach also bei senkrechter Stellung des Bogens zum Spalt manche Linien den Rand des Spektrums nicht erreichen und in der Mitte dicker sind als am Rande. Er erklärt diese Unterschiede durch die Änderung der Bedingungen für leuchtende Dämpfe von innen nach außen, nämlich abnehmende Temperatur und abnehmende Dichte, da Dämpfe sich einmal durch Diffusion nach außen verbreiten, immer mehr mit Luft mischen, andererseits durch die abnehmende Temperatur, Kondensation oder auch Oxydation eintritt. Alles das bewirkt Abnahme der Strahlung von innen nach außen. Andererseits können aber auch durch höhere Temperatur im Innern Verbindungen zerfallen, und somit eine Abnahme von außen nach innen auftreten.

Als Lockyer seine Versuche anstellte, war weder die Temperatur des Bogens bekannt, noch die Tatsache, daß die positive Elektrode etwa 1000 Grad heißer ist, als die negative. Während daher Lockyer nur Unterschiede zwischen Kern und Hüllen ins Auge faßte, müssen wir solche auch in Längsrichtung des Bogens erwarten. Haben wir Bogen und Spalt vertikal aufgestellt, so müssen noch zwei Wirkungen auftreten: 1. Muß wegen der hohen Tem-

peratur der Gase ein sehr energischer aufsteigender Konvektionsstrom vorhanden sein, der einerseits die Neigung hat, an der unteren Elektrode entstehende Dämpfe nach oben zu führen, andererseits der Diffusion der oben entstehenden Dämpfe nach unten entgegenwirkt. Besonders deutlich muß das sein, wenn die untere Kohle positiv, also möglichst heiß ist. 2. Muß eine Destillation der Dämpfe von der heißeren zur kälteren Elektrode auftreten; ist die untere Elektrode positiv, so wird dadurch die unter 1. erwähnte Konvektion begünstigt, ist die obere Elektrode positiv, so wirken sich beide Erscheinungen entgegen, und es kann in einem Falle die eine, im anderen die andere überwiegen.

Besonders deutlich können dann weitere Unterschiede in der Längsrichtung des Bogens auftreten, wenn die Elektroden verschieden sind, wenn man z. B. nur in eine Kohle ein Metallsalz einführt. Dann wird sich der betreffende Metalldampf nur an der einen Kohle bilden, und es hängt nun wieder von den übrigen Bedingungen ab, — nämlich ob diese Kohle positiv oder negativ, oben oder unten ist — ob eine Mischung der Dämpfe über den ganzen Bogen oder eine Konzentration an der Entstehungsstelle eintritt. Für die Mischung ist es offenbar am günstigsten, wenn das Salz sich in der unteren positiven Kohle befindet, für die Konzentration, wenn die obere, negative gefüllt ist, da dann der Konvektionsstrom der Verbreitung entgegenwirkt, auch keine Destillation infolge der Temperaturunterschiede vorhanden ist, sondern nur Diffusion.

Denken wir uns nun einmal irgend ein Salz, etwa Kalium in den Lichtbogen eingeführt und fragen uns, welche Unterschiede im Spektrum sich nach dieser Erklärung in folgenden zwölf Fällen ergeben werden.

A. Salz in beiden Kohlen.

I. Nähe der unteren positiven Kohle.
II. Nähe der oberen negativen Kohle.
III. Nähe der oberen positiven Kohle.
IV. Nähe der unteren negativen Kohle.

B. Salz in der unteren Kohle.

V. Nähe der unteren positiven Kohle.
VI. Nähe der oberen negativen Kohle.
VII. Nähe der oberen positiven Kohle.
VIII. Nähe der unteren negativen Kohle.

C. Salz in der oberen Kohle.

IX. Nähe der oberen positiven Kohle.
X. Nähe der unteren negativen Kohle.
XI. Nähe der unteren positiven Kohle.
XII. Nähe der oberen negativen Kohle.

Bei den Aufnahmen I—IV befinde sich das Salz in beiden Kohlen, beide Elektroden sind also gleich. Bedenken wir nun, daß bei der Füllung beider Kohlen, durch jede der drei Wirkungen Konvektion, Destillation und Diffusion, mögen sie nun gleich oder entgegengesetzt wirken, Metalldämpfe verschoben werden, so dürfen wir annehmen, daß dieselben über den ganzen Bogen ziemlich gleichmäßig verteilt sind, große Unterschiede der Spektren also nicht auftreten werden. Anders aber wird es, wenn die Elektroden verschieden sind. Befinde sich das Salz zuerst in der unteren Kohle. Ist die untere Kohle positiv (V, VI), so sind die Bedingungen für die Verteilung der Dämpfe offenbar die günstigsten, da sie durch Konvektion und Destillation nach oben geführt werden. Die Spektren V und VI werden also nahezu gleich sein. Ist die untere Kohle negativ (VII, VIII), so sucht die Konvektion die Dämpfe nach oben zu führen, die Destillation aber wirkt der Verteilung entgegen. Die Stärke der Spektren VII, VIII wird also davon abhängen, welche von beiden Kräften hier überwiegt. Befinde sich nun das Salz in der oberen Kohle und zwar sei sie einmal positiv (IX, X), ein andermal negativ (XI, XII). In dem Falle IX, X arbeiten sich wieder Konvektion und Destillation entgegen und es fragt sich, wird die Destillation entgegen der Konvektion stark genug sein, die Dämpfe über den ganzen Bogen zu verteilen, also von oben nach unten zu führen, oder nicht. Im ersteren Falle dürfen wir dann noch bei X, also an der unteren negativen Kohle Metallinien erwarten. Ist nun aber die obere Kohle negativ, wie bei XI, XII, so wirken Konvektion und Destillation beide der Verteilung entgegen und so werden wir wohl an der unteren positiven Kohle kein Kaliumspektrum erhalten.

Man erkennt also, daß jedenfalls Unterschiede der Spektren in Längsrichtung des Bogens auftreten können, namentlich an den beiden Elektroden, ausschließlich bedingt durch die Temperaturverhältnisse. Es ist aber auch eine ganz abweichende Erklärung für solche Unterschiede versucht worden. Man hat angenommen, daß die Leitung im Bogen eine elektrolytische sei, daß also die elektropositiven und elektronegativen Teile nach den entsprechenden Elek-

troden hingeführt werden, daher an der einen Elektrode reichlicher vorhanden sind als an der anderen, und dementsprechend ihre Spektren verschieden stark zeigen. Diese Anschauung ist namentlich vertreten von Thomas, Baldwin und Foley. Ihre Arbeiten seien hier kurz angegeben.

L. Thomas stellt bei seinen Untersuchungen zuerst Spalt und Kohlebogen vertikal und findet die Metalldämpfe über das ganze Spektrum sichtbar, jedoch nehmen sie an Intensität und Breite vom positiven zum negativen Pole zu, manchmal plötzlich in der Nähe des negativen Poles. Die Selbstumkehr der Linien ist am negativen Pole am größten, und während einige Linien nur im Kohlebogen zu sehen sind, gehen manche sogar über den negativen Pol hinaus. Stellt er den Spalt senkrecht zu den Kohlen, so breiten sich die Metalllinien viel weiter aus als die Linien des Swanschen Spektrums. Die Bandenlinien haben die Form von Spindeln mit stetig abnehmender Breite von der Mitte zu dem Rande. Die Metallinien haben dieselbe Form in der Nähe des negativen Poles, die anderen haben konstante Breite bis auf die äußersten Spitzen. Aus seinen Beobachtungen zieht er den Schluß: Im Kern des Bogens finden sich Kohle, Kohlenwasserstoff und Cyandämpfe, in der Hülle strömen vom positiven zum negativen Pole dissoziierte Metalldämpfe hin, die sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Metalloxyden vereinigen.

Entschieden bestimmter spricht sich schon Caroline W. Baldwin für Elektrolyse aus. Zur Erklärung der verschiedenen Spektren will sie den Unterschied der Temperaturen nicht gelten lassen, weil sie Ka-, Na-, Li-Linien, Metalle mit niederem Schmelzpunkte, ebenso verstärkt findet, wie Ba-, Sr- und Ca-Linien, Metalle mit hohem Schmelzpunkte. Auch die Dichte der Gase kann nach ihrer Meinung nicht die Ursache sein, da der Zuwachs mit der jeweiligen Dichte nicht im richtigen Verhältnisse steht. Sie glaubt vielmehr an einen elektrolytischen Vorgang und wird in ihrer Annahme bestärkt durch die Tatsache, daß die Metallinien am negativen Pole erscheinen, die Kohlebanden an der positiven Kohle am stärksten sind, ferner dadurch, daß die elektropositiveren Elemente K, Na, Ba, Li, Sr, Ca am negativen Pole stärkere Linien zeigen, als die weniger positiven Cd, Zn, Cu und Ag.

Den direkten Beweis für die elektrolytische Leitung sucht dann A. L. Foley zu erbringen. In dem ersten Teile seiner Arbeit unterwirft er den gewöhnlichen Kohlebogen ohne Einführung von Salzen einer eingehenden Untersuchung. Das Spektrum zeigt außer

den Kohle- und Cyanlinien noch viele Metallinien, die aus Verunreinigungen in der Kohle herstammen. Sämtliche Linien, besonders die der Kohle, nehmen an Zahl und Intensität schnell ab vom Zentrum zu den Grenzhüllen hin, welche Beobachtung ihn den Satz aufstellen läßt: „Alle im Bogen befindlichen Linien haben das Maximum der Intensität im violetten Kern. Die Verschiedenheit der Spektren beruht auf den ungleichen Temperaturen der drei Regionen.“ Dann erhält er auch bei der Einführung von Salzen verschiedene Spektren in der Nähe der Kohlen. Seine Beobachtungen führen zu dem Endresultate: „Der Bogen ist elektrolytisch; das elektropositive Element strebt nach dem negativen; das elektronegative nach dem positiven Pole hin.“

Überlegen wir, wie die Erscheinungen sich hier gestalten müssen, und welche Unterschiede gegen die vorige Erklärung durch Temperaturdifferenz sich ergeben müssen. Wenn der Bogen ein elektrolytischer Vorgang ist, so müssen die elektropositiven Bestandteile namentlich hell leuchten an der negativen Kohle, die elektronegativen an der positiven. Es muß dabei ganz gleichgültig sein, welche Kohle die obere oder untere ist, und in welcher Kohle sich das Metallsalz befindet. Die Temperaturdifferenz an den Kohlen kann zwar einen Einfluß haben, dann müßte das Spektrum immer am hellsten an der positiven Kohle sein; aber die Konvektionsströme durch Temperatur können keinen Einfluß haben, denn wenn sie die elektrolytische Konvektion verhindern könnten, würden sie eben den Bogen zum Verlöschen bringen. Was hätten wir nun nach dieser Erklärung unter den I—XII angegebenen Bedingungen zu erwarten? Die einzelnen Bogenteile müssen hier ein verschiedenes Spektrum geben, je nachdem wir ein Element der elektropositiven Serie (Kalium) oder der elektronegativen Serie (Mangan) zur Verbrennung bringen. Das Kaliumspektrum muß dann immer am hellsten leuchten an der negativen Kohle, während die Manganlinien an der positiven Elektrode am stärksten auftreten müssen.

Wie man aus diesen Betrachtungen ersieht, müssen nach den beiden Auffassungen sich wesentlich verschiedene Resultate ergeben, und es erscheint möglich, zwischen den beiden Anschauungen zu entscheiden. Übrigens sei hervorgehoben, daß heute die Theorie des elektrolytischen Bogens vielleicht nicht mehr viele Anhänger finden wird, nachdem man beobachtet hat, daß der Bogen Elektronen aussendet. Man wird daher nicht an einen Zerfall in elektrolytische Ionen, sondern an einen Zerfall in positive Restatome und Elektronen

denken müssen, wie es ja auch von verschiedenen Seiten geschehen ist; aber ein Erklärungsversuch der Bogenspektren in dieser Richtung liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit, die vielmehr den Zweck verfolgt, die elektrolytische Theorie als unrichtig zu erweisen, und sie somit für die Zukunft bei der Betrachtung der Bogenspektren auszuschalten.

Zur Untersuchung der Bogenspektren haben wir zwei Methoden: 1. Projektion eines kleinen Bildes auf den Spalt; dann sind nur anastigmatische Apparate, also Prismen oder Plangitter brauchbar, die den Gebrauch von Linsen erfordern. Baldwin und Foley haben diese Methode angewandt, dabei aber Rowlandsche Konkavgitter benutzt. Es ist das aber vollständig falsch, weil das Konkavgitter bei kleinem Bilde wegen seines Astigmatismus die Unterschiede wieder vollständig verwischt; oder 2. Projektion des vergrößerten Bildes, so daß man die einzelnen Teile getrennt untersuchen kann; dann sind auch Konkavgitter brauchbar. Ich glaubte einer vergrößerten Projektion der Lichtquelle den Vorzug geben zu müssen aus folgenden Gründen:

1. Durch die Vergrößerung des Bogens werden die beiden Kohlen in große Entfernung gebracht, wodurch es leicht wird

a) den Spalt möglichst nahe an die einzelnen Elektroden heranzubringen, dabei aber doch die Mitwirkung der glühenden Kohlenspitzen auszuschalten, die einen kontinuierlichen und daher störenden Untergrund veranlassen würden; b) die einzelnen Teile des Bogens, also die Nähe der negativen, die der positiven Kohle und die Mitte zwischen beiden möglichst getrennt und unabhängig voneinander zu photographieren.

2. Die Vergrößerung des Bildes bedingt ja auch eine Vergrößerung des violetten Kernes, der blauen und gelben Hülle. Infolgedessen wird es im Verein mit der langen Expositionszeit verhältnismäßig leicht sein, beim Flackern der Lampe durch rasches Verschieben der Linse wenigstens während des größten Teiles der Belichtungsdauer stets dieselbe Bogenpartie zu photographieren. Benutzen wir das Bild der Lichtquelle in natürlicher Größe, so ist es bei unruhigem Brennen der Lampe freilich kein Leichtes, zumal noch bei kurzer Exposition, beispielsweise nur die blaue Hülle zu photographieren, ohne auch Licht vom Kerne und der gelben Hülle zu erhalten. Foley hat die Schwierigkeit dadurch zu überwinden gesucht, daß er den Bogen entweder horizontal brennen ließ oder den vertikalen durch einen Magneten ablenkte.

Ich glaube, die Vergrößerungsmethode führt schneller und einfacher zum Ziel und erspart eine Menge Aufnahmen. Zur Herstellung der Photographien der einzelnen Spektren benutzte ich ein Rowlandsches Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch. (= 2,54 cm). Das Gitter hat eine Totalbreite von 5 cm und ist in Rowlandscher Manier aufgestellt. Es ist wenig lichtstark, eine Eigenschaft, die, wenn auch sonst nicht sehr lobend hervorzuheben, mir doch gerade für den Zweck der vorliegenden Untersuchung sehr günstig zu sein scheint. Die geringe Lichtstärke bedingt natürlich eine längere Expositionszeit, wodurch es leicht gemacht wird, verschiedene Aufnahmen gleichlange zu exponieren. Wenige Augenblicke der Unterbrechung, mag dieselbe nun hervorgerufen sein durch ein Verlöschen der Lampe oder ein Flackern des Bogens von einer Hülle zur anderen, können z. B. bei einer Exposition von 5 Minuten nur wenig die gleiche Belichtungsdauer beeinflussen. Als Lichtquelle wurde eine Handregulierbogenlampe benutzt, welche bei 220 Volt mit einer Stromstärke von 10 Ampère brannte. Von dem 2 cm langen Bogen projizierte ich mit einer bikonvexen Linse ein möglichst scharfes Bild auf den Spalt und zwar in einer Vergrößerung von 10 cm. In der so beschriebenen Weise habe ich das Spektrum untersucht im bestphotographierbaren Teile zwischen $\lambda = 3000$ und 6000. Die Belichtungszeit wurde bei sämtlichen Aufnahmen auf 5 Minuten ausgedehnt, ebenso war die Entwicklungszeit dieselbe, zwei Umstände, die man wohl berücksichtigen muß, will man nicht zu falschen Resultaten kommen.

I. Spektrum des Kohlebogens.

Zuerst unterwarf ich den Kohlebogen ohne Einführung von Salzen einer eingehenden Untersuchung, zu welchem Zwecke ich Kern und Hüllen getrennt photographierte und zwar einmal nahe der positiven, ein andermal nahe der negativen Kohle. Sie führte zu folgendem Resultate:

Außer den Banden der Kohle und des Cyans treten bei sämtlichen Aufnahmen auch noch eine große Zahl von Metallinien auf, die offenbar von Verunreinigungen der Kohle herrühren. Die Unterschiede zwischen den Spektren in der Nähe des positiven und denen des negativen Poles sind nicht so bedeutend, daß sie zu einem sicheren Schlusse berechtigten, zumal da besonders im Kern des Bogens eine sichere Auffindung und Identifizierung der Metall-

linien durch den äußerst störenden kontinuierlichen Kohlegrund sehr erschwert wird. Wirklich greifbare Differenzen bieten dagegen die Spektren der einzelnen Teile des Bogens, des violetten Kernes, der blauen und gelben Hülle. Während im Kern des Bogens die Banden der Kohle und des Cyans sehr deutlich sichtbar sind, treten dieselben immer mehr zurück, je weiter wir im Bogen nach außen gehen. Die gelbe Hülle zeigt z. B. nur noch die Cyanbanden bei $\lambda = 3590$ und 3884. Auch die Metallinien nehmen vom Kern zu den Hüllen hin ab und zwar sowohl an Zahl als auch an Intensität. C. W. Baldwin findet die Intensität verschiedener Metallinien in den Hüllen stärker als im Kern. Ich muß zugeben, zu dieser irrigen Ansicht kann man sehr leicht kommen, da uns die Linien auf dem klaren durchsichtigen Grunde der Hüllen tatsächlich stärker erscheinen können als auf dem dunkeln Grunde des Kernes. Um die Sache dann nochmals zu prüfen, habe ich später bei Einführung von Kalium und Natrium in den Bogen dieselben Aufnahmen wiederholt, weil hier der Kohlegrund fast ganz zurücktritt. Aber auch hier fand ich Foleys Ansicht bestätigt: Sämtliche Metalllinien haben das Maximum der Intensität im violetten Kern. Die Linien wurden nach den Tabellen von Kayser und Runge, Rowland und Hasselberg identifiziert, und gibt die folgende Tabelle ein Verzeichnis der Metallinien, wie sie in den einzelnen Teilen des Bogens auftreten.

Element	Viol. Kern	Blaue Hülle	Gelbe Hülle
Fe	83	69	49
Ca	14	12	11
Ti	16	14	8
Mn	6	5	4
Al	2	2	2
Ba	1	1	0
K	1	1	0
Na	2	2	2
Cu	2	2	2
Nicht ident. . .	42	16	20
Gesamtzahl . .	169	124	98

Hier finden wir also bestätigt, was schon Lockyer gefunden hat, nämlich: Abnahme der Strahlung von innen nach außen, eine Erscheinung, die sich leicht erklärt durch die Temperaturdifferenz zwischen Kern und Hüllen und die dadurch bedingte Dichte der Dämpfe.

II. Spektra der Elemente.

Wir kommen nun zum zweiten Teile meiner Untersuchung, zu der Frage: Wie gestalten sich denn die Unterschiede in Längsrichtung des Bogens, erklären sie sich durch Temperaturdifferenz oder durch elektrolytische Leitung? Zu diesem Zwecke führte ich die Chloride von Calcium, Kalium und Kupfer, Natriumnitrat und Mangansulfat in den Flammenbogen ein und verglich die auftretenden Spektrallinien auf ihre Zahl und Intensität. Die Einführung der Salze geschah in der Weise, daß die Kohlen ausgehöhlt und mit Salz gefüllt wurden. Von jedem Elemente wurden zwölf Aufnahmen gemacht und war die Anordnung bei denselben wie vorher angegeben. Stromstärke und Belichtungszeit blieben dieselbe. Baldwin schreibt, daß die verschiedenen Salze zum konstanten Brennen der Lampe auch eine andere Stromstärke bedingen. Ich habe gefunden, daß der Bogen beim Gebrauche der obigen Verbindungen ruhig genug brennt, um 5 Minuten ziemlich konstantes Licht zu erhalten; deshalb hielt ich auch für alle Elemente die gleiche Stromstärke bei.

Calcium.

Zunächst untersuchte ich das Spektrum von Calcium. Ich habe dieselben Aufnahmen verschiedentlich wiederholt und aufs genaueste die gleiche Belichtungszeit einzuhalten gesucht, um nicht durch ungleiche Exposition zu falschen Resultaten zu kommen. Von vornherein muß ich bemerken, daß ich ein vollständiges Verschwinden auch der schwächsten Ca-Linien nur in dem Falle VII bemerken konnte — entgegen den Beobachtungen von Baldwin und Foley —; ich komme später darauf zurück. Wenn sich Unterschiede zeigten, so bezogen sie sich nur auf Intensität und Breite der Linien. In den Aufnahmen I—IV sind überhaupt keine Unterschiede zu konstatieren, die Intensität und Breite der Linien ist überall dieselbe, auch ist die Linie bei $\lambda = 4226,91$ bei allen umgekehrt. Die Aufnahmen V und VI sind nur insofern verschieden, als die Linie bei 4226,91 bei V umgekehrt ist, bei VI nicht, ferner treten die Linien bei $\lambda = 4878,34$, 5041,93 und 5189,05 am negativen Pole wenig schwächer auf als am positiven. Ganz dieselben Unterschiede finden sich bei den zwei folgenden Aufnahmen, und zwar zeigt VIII die Linien umgekehrt und stärker als VII. Die Spektren von VI und VII sind identisch, ebenso die von V und VIII. Hier treten also an der unteren gefüllten Kohle die Metallinien am stärksten auf, gleich,

ob dieselbe positiv oder negativ ist, und Unterschiede sind zwischen beiden nicht zu konstatieren. IX zeigt noch ein ausgeprägtes Ca-Spektrum, nur schwächer als X. Eine wirklich große Differenz besteht zwischen den Spektren im Falle XI und XII. Während XII alle Ca-Linien zeigt und mit IX identisch ist, finden wir bei XI nur so viele und so schwache Linien, wie dieselben auch im gewöhnlichen Kohlebogen enthalten sind. In diesem Falle haben wir also zum ersten Male einen wirklich nennenswerten Unterschied. Immer aber finden wir: Die Zahl und Intensität der auftretenden Metallinien ist stets am größten in der Nähe der gefüllten Kohle, mag dieselbe nun positiv oder negativ, oben oder unten sein.

Kalium. (Hierzu die Tafel.)

Die Elemente Kalium und Natrium sind für vorliegende Untersuchung sehr geeignet, weil sie die Kohle und Cyanbanden im Spektrum stark zurückdrängen. Die Metallinien treten uns also auf einem klaren Grunde entgegen, was die Vergleichung ihrer Intensitäten sehr erleichtert. Auch bei Kalium ist ein vollständiges Verschwinden der Linien nur im Falle XI zu bemerken. Die Aufnahmen I—IV sind identisch. Bei VI sind die Metallinien im ganzen etwas schwächer als bei V, besonders treten an der negativen Kohle die Linienpaare der ersten Nebenserie bei 4957/43 und 4864/51 fast ganz zurück, sind aber doch noch spurweise vorhanden. Ganz dieselben Unterschiede finden sich bei VII und VIII, während V, VIII und VI, VII wieder paarweise gleich sind. Die Intensität des Spektrums im Falle IX ist größer als bei X, bei XI verschwinden die Linien wieder vollständig, während XII mit IX identisch ist. Also auch hier finden wir unsere Beobachtungen bei Calcium bestätigt, nämlich: Auftreten der stärksten Metallinien an der gefüllten positiven oder negativen Kohle. Hier will ich denn auch auf eine Erscheinung aufmerksam machen, die mir besonders bei Kalium deutlich aufgefallen ist. Baldwin und Foley finden ihrer elektrolytischen Theorie zufolge ein Stärkerwerden der Kohle und Cyanbanden von der negativen zur positiven Kohle hin. Wie sehr das verschiedene Auftreten von Kohlebanden aber von Zufälligkeiten abhängt, zeigt folgende Tatsache: Im Verlaufe meiner Beobachtungen habe ich oftmals Aufnahmen erhalten, bei denen tatsächlich die hellen Cyanbanden bei 3590 und 3884 an der negativen Kohle am stärksten waren, während an der positiven Elektrode

beispielsweise bei zwei Kaliumaufnahmen (III und IX) nur noch die Bandenköpfe sichtbar waren. Im ganzen finde ich, je reichlicher das Salz verdampft, die Intensität des Spektrums also größer wird, umsomehr treten die Kohle- und Cyanbanden zurück, und zwar verschieden stark bei den einzelnen Elementen, wenig bei Ca, Mn und Cu, mehr schon bei Ba, am stärksten bei den Alkalien K und Na. Ganz verschwinden sie nie; immer ist das Spektrum von den ganz feinen Linien der Kohle und des Cyans durchzogen, wenn sie auch manchmal sehr schwach werden. Letzteres ist besonders der Fall, wenn man die Nähe der Kohlen möglichst meidet, also die Mitte zwischen beiden photographiert. Im übrigen glaube ich, hätte Foley als Erklärung für das stärkere Auftreten der Kohlebanden an der positiven Kohle gar keine Elektrolyse heranzuziehen gebraucht. Infolge der höheren Temperatur der positiven Elektrode muß auch hier notwendig die Kohle sehr viel reichlicher verdampfen als an der negativen, die Kohlebande auch intensiver auftreten.

Natrium.

Bei Natrium habe ich denn zum ersten Male ein vollständiges Verschwinden von Linien bemerkt, und zwar das Verschwinden des Linienpaares der II. Nebenserie bei 6160, 596. Dieser Unterschied ist aber auch nur ein minimaler und wenig von Bedeutung, wenn man bedenkt, daß die Linien schon im roten Teil des Spektrums liegen, also bei der geringen Rotempfindlichkeit des angewandten Films nur sehr schwer erscheinen. Zudem verschwinden sie in den Fällen VI und VII, also an der positiven und negativen Kohle zugleich. Im übrigen treten bei sämtlichen zwölf Aufnahmen ganz dieselben Unterschiede auf wie Ca und K. V und VIII zeigen die Linien des Linienpaares der Hauptserie bei 5890/96 umgekehrt, und zwar an der positiven Kohle ebenso stark wie an der negativen. Thomas findet die Umkehr der Linien am negativen Pole am deutlichsten. Diese Erscheinung ist aber wohl nicht auf Rechnung der negativen Kohle zu schreiben, wie denn auch die Beobachtungen bei Ca und Na beweisen. Bedingung für die Umkehr der Linien ist ja bekanntlich folgende: Ein heißer Kern muß von einer genügend dicken Schicht kühler Gase umgeben sein, um nach dem Kirchhoffschen Gesetze die Erscheinungen der Umkehr hervorzurufen. Wir haben nun im Bogen eine Quelle so hoher Temperatur, daß die Metalle reichlich genug verdampfen, nach außen hin als

Dampf abfließen und sich abkühlen. Es hängt die Selbstumkehr der Linien also lediglich mit der Dichte der Dämpfe zusammen, die am positiven Pole wegen der höheren Temperatur eher größer sein muß als am negativen Pole. Bei den Aufnahmen VI und VII sind die D-Linien auch umgekehrt, aber noch getrennt; während bei V und VIII die Umkehr so stark ist, daß die hellen Linien auf einem einheitlichen schwarzen Hintergrunde erscheinen. Also auch hier finden wir wieder den Satz bestätigt: Die Metallinien treten stets am stärksten an der gefüllten Kohle auf, mag sie nun positiv oder negativ sein.

Bisher habe ich also in Ca, K und Na Elemente untersucht, die der elektrolytischen Serie angehören, also nach der elektrolytischen Theorie an der negativen Kohle stärker auftreten sollen, als die weniger positiven Elemente Cd, Mn, Cu und Ag. Ja, Foley findet sogar, daß Mangan ein gleiches Verhalten zeigt wie Kohle. Er schreibt: Die C-, Si- und Mn-Linien wurden am positiven Pole am stärksten gefunden, die Ca-, K-, M- Ba- und Na-Linien am negativen, während die Ti-, Fe- und Cu-Linien überall gleichmäßig stark waren. So prüfte ich denn auch noch Mn und Cu auf ihr Verhalten im Lichtbogen hin.

Mangan und Kupfer.

Das zur Verbrennung gebrachte Salz war Mangansulfat. Wenn auch der Bogen sehr ruhig und gleichmäßig brannte, so zeigten doch nachher die Aufnahmen, daß die Verdampfung des Salzes nicht immer gleichmäßig war; ich habe sie daher verschiedentlich wiederholen müssen. Sämtliche Aufnahmen bieten nichts Neues, die Mn-Linien zeigen dasselbe Verhalten wie die Ca-, K- und Na-Linien; sie treten nämlich am stärksten an der gefüllten positiven oder negativen Kohle auf. Auch bei der Aufnahme XI, also an der positiven unteren Kohle, finden wir ebensowenig Metallinien wie bei den anderen Elementen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren des Kupfers sind ganz dieselben, wie sie sich auch bei den anderen Elementen gezeigt haben, nur treten dieselben weniger stark zutage. Es liegt das vielleicht an der Eigenschaft der Cu-Linien, sich proportional der Dichte der Dämpfe weniger stark zu verbreitern und intensiver zu werden. Sonst finden wir auch hier immer in der Nähe der gefüllten Kohle die stärksten Metallinien, mag sie nun positiv oder negativ, oben oder unten sein.

Resümee.

Fassen wir zum Schlusse unsere Beobachtungen nochmals kurz zusammen. Befindet sich das Salz in beiden Kohlen, so treten keine Unterschiede auf. Das Spektrum zeigt überall dieselbe Linienzahl und Intensität. Foley findet an der unteren negativen Kohle sehr stark verbreiterte Ca-Linien, während dieselben an der positiven Elektrode nicht stärker sind als im Falle VII, wo das Spektrum nur durch die von den Konvektionsströmen nach oben geführten Metalldämpfe erzeugt wird. Ich habe bei keinem Elemente solche Unterschiede konstatieren können. Wohl finde auch ich in der Nähe der oberen Kohle das Spektrum verschiedentlich schwächer, gleich, ob dieselbe positiv oder negativ ist. Das ist aber wohl nur geringen Expositionsunterschieden zuzuschreiben, die durch die große Beweglichkeit des Lichtbogens an der oberen Kohle veranlaßt werden. Hier können wir also schlechterdings eine elektrolytische Leitung nicht annehmen, weil sonst das Spektrum beispielsweise bei einem elektropositiven Elemente an der negativen oberen oder unteren Elektrode bedeutend stärker sein müßte.

Befindet sich das Salz nur in der unteren Kohle, so daß also die beiden Elektroden verschieden sind, so ist das Spektrum stets am stärksten an der gefüllten Kohle, mag sie nun positiv oder negativ sein. Aber auch die obere leere Kohle zeigt die Metallinien nur wenig schwächer. Wir finden also hier einen Transport der Metalldämpfe von unten nach oben. Durch elektrolytische Leitung können wir denselben nicht erklären; denn dann müßte bei Ca, K und Na das Spektrum an der oberen negativen Kohle am stärksten sein, an der oberen positiven Kohle verschwinden. Leicht dagegen erklärt sich die Erscheinung durch die Temperaturverhältnisse und die dadurch bedingte Konvektion und Destillation, welche die Metalldämpfe über den ganzen Bogen zu verteilen suchen.

Ist nun die obere Kohle mit Salz gefüllt, so treten die Metalllinien an der oberen positiven oder negativen Kohle wiederum gleich stark auf, während die untere Kohle einmal das Spektrum zeigt, ein andermal nicht. Hier finden wir also zum ersten Male einen bedeutenden Unterschied in Längsrichtung des Bogens und und es fragt sich nun, reicht auch hier unsere Erklärung durch Temperaturunterschiede aus? Elektrolyse können wir nicht annehmen, denn sonst müßte bei Mangan an der unteren positiven Kohle ein

deutliches Spektrum auftreten. Das Salz befindet sich in der oberen negativen Kohle, die untere ist positiv, also am heißesten. Wir haben also hier den Fall, daß Konvektion und Destillation beide der Verteilung der Dämpfe entgegenarbeiten, es kann uns also nicht auffallen, wenn wir an der unteren Kohle kein Spektrum erhalten. Anders aber wird es, wenn die untere Kohle negativ ist. Trotz der nach oben gerichteten Konvektionsströme finden wir an der unteren negativen Kohle Metallinien, wenn auch schwächer als an der gefüllten positiven Kohle. Wenn wir aber bedenken, daß der Unterschied der Temperaturen an den beiden Kohlen stark genug ist, um dem Luftstrom entgegen Kohle vom positiven zum negativen Pole überdestillieren zu lassen, die sich dann in Form von sogenannten Pilzen an der negativen Kohle niederschlägt, so können wir es wohl erklärlich finden, daß auch Metalldämpfe zur unteren Kohle mit fortgerissen werden. Die Dämpfe erreichen übrigens die Kohle selbst nicht, was folgender mit Calcium angestellter Versuch beweisen soll. Das Salz befand sich in der oberen positiven Kohle, die untere war leer und negativ. Ich ließ nun den Bogen während der Dauer einer Aufnahme, also 5 Minuten lang brennen und ersetzte dann die obere Kohle durch eine neue leere, die untere blieb bestehen. Dann photographierte ich den Bogen in der Nähe dieser letzteren, und zwar benutzte ich sie einmal als negative, einmal als positive Elektrode. Beide Aufnahmen aber zeigten mir so viele Ca-Linien, wie sie auch im gewöhnlichen Kohlebogen enthalten sind.

Foley scheint übrigens gerade diesen letzteren Fall als Beweis für die elektrolytische Leitung anbringen zu wollen, wenn er schreibt: „In Nr. IV (nach meiner Bezeichnung IX, X) ist die Neigung der Linien, den negativen Pol zu erreichen, groß genug, um die Konvektionsströme des Bogens überwältigen zu können; die Linien sind an beiden Kohlen gleichstark.“ Dem widerspricht aber die XI. Aufnahme bei Mangan, wo sich das Salz in der oberen negativen Kohle befindet. Ist der Transport wirklich ein elektrolytischer und treten die Mn-Linien nach den Angaben Foleys an der positiven Elektrode am stärksten auf, so müßten wir auch im Falle XI an der unteren positiven Kohle Metallinien gefunden haben; es sei denn, wir wollten annehmen, die Konvektionsströme seien hier stark genug, eine elektrolytische Leitung zu verhindern; eine Annahme, die wie schon gesagt, unmöglich ist, weil in diesem Falle der Bogen verlöschen müßte.

Ziehen wir nun aus unseren gemachten Beobachtungen den Schluß, so kommen wir zu folgendem Ergebnisse:

I. Die Unterschiede, welche bei den Bogenspektren zwischen Kern und Hüllen auftreten, erklären sich durch die Änderung der Bedingungen für leuchtende Dämpfe von innen nach außen, nämlich abnehmende Temperatur und abnehmende Dichte, da Dämpfe sich einmal durch Diffusion nach außen verbreiten, immer mehr mit Luft mischen, andererseits durch die abnehmende Temperatur Kondensation oder auch Oxydation eintritt.

II. Der Bogen ist nicht elektrolytisch. Die in Längsrichtung des Bogens, also hauptsächlich in der Nähe der beiden Elektroden auftretenden Unterschiede erklären sich durch die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kohlen und die dadurch bedingte Konvektien, Destillation und Diffusion.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung meines hochverdienten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. H. Kayser, unternonımen und im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Ich kann nicht umhin, an dieser Stelle ausdrücklich ihm meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die mannigfache Unterstützung, mit der er den Fortgang meiner Arbeit gefördert hat.

Literatur.

N. Lockyer, Researches in spectrum analysis in connexion with the spectrum of the sun.

L. Thomas, Sur la constitution de l'arc électrique.

Caroline W. Baldwin, A photographic study of arc spectra.

A. L. Foley, Arc spectra.

Notiz über das Uranylsilberchromat.

Von Béla Szilárd.

Löst man in einer Lösung von Chromsäure gelbes Uranoxyd auf, so bildet sich Uranylchromat. Mischt man die Lösung jenes Salzes mit überschüssigem Silbernitrat, so bildet sich nach Formánek[1]) ein Doppelsalz folgender Zusammensetzung: $2\,Ag_2CrO_4 . UO_2CrO_4$. „Die eben beschriebene interessante Verbindung des Uranylchromats mit dem Silberchromate hat eine besondere Empfindlichkeit für das Licht und läßt sich, wie ich vermute, vielleicht als lichtempfindliches Präparat zu den Kopierungszwecken benutzen.

„Unter dem Einflusse des Lichtes verwandelt sich dasselbe ziemlich rasch in ein schweres, kristallinisches, braunrotes Pulver, welches der durchgeführten Analyse zufolge, gewöhnliches Silberchromat Ag_2CrO_4 ist."

Genau nach Angaben Formáneks habe ich das Uranylsilberchromat hergestellt, doch war es mir vollständig unmöglich, ein lichtempfindliches Präparat zu erhalten.

Der gut ausgewaschene (nach den Formánekschen Angaben mit überschüssigem Silbernitrat hergestellte) Niederschlag wurde im Dunkeln bis zur dickbreiigen Konsistenz in einem Exsikkator eingetrocknet (das trockene Präparat zersetzt sich[2])) und dann auf zwei Glasschalen gelegt. Eine der Glasschalen wurde dann dortselbst, die andere bei Tageslicht aufbewahrt.

Die Farbe des Salzes war bei der Herstellung zwischen zinnoberrot und ziegelrot, und diese Farbe änderte sich selbst nach mehrtägiger Bestrahlung nicht, wenigstens war die Farbe des im Dunkeln aufbewahrten Präparates mit derjenigen des bestrahlten Stoffes noch nach drei Tagen fast vollständig identisch; der Unterschied war nicht größer, wie der, welcher bei unter ähnlichen Umständen hergestelltem Silberchromat auftritt. Man kann weder direkt, noch mit organischen (natürlich alkalifreien) Entwicklern die Lichtempfindlichkeit bestätigen.

Selbst die Spaltung des Doppelsalzes ($2\,Ag_2CrO_4 + UO_2CrO_4$) wird durch Licht unter den erwähnten Umständen kaum beschleunigt. Auch erweist sich die Struktur des beleuchteten oder unbeleuchteten Salzes bei starker Vergrößerung als identisch, und zwar als amorph.

---

[1]) Formánek, Annalen der Chemie und Pharmazie 257. 110. 1890.

[2]) l. c.

Nach meinen Untersuchungen handelt es sich hier also kaum um eine photochemische Reaktion.

Budapest, Oktober 1906.

(Eingegangen am 21. Oktober 1906.)

Über photochemische Verzögerung und Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionen.

Von Max Trautz.

Mit 2 Figuren.

I. Photochemische Partialgleichgewichte.

1. Historisches über photochemische Verzögerung wurde vor kurzem a. a. O. erwähnt.[1]) Daselbst wurde auch auf die Verschiebbarkeit chemischer Gleichgewichte durch Licht und die daraus sich ergebende Folgerung hingewiesen, daß es photochemische Reaktionsverzögerungen geben könne.

Es ist in der letzten Zeit mehrfach die Frage erörtert worden, ob die Gesetze der Thermodynamik auf photochemische Systeme anwendbar seien. Dabei wurde betont, daß *im allgemeinen* photochemische Systeme nur zu stationären Zuständen, nicht zu Gleichgewichten gelangen könnten.[2]) Es sei hier, die unten erwähnten Publikationen in dieser Zeitschrift ergänzend, festgestellt, daß in jedem bestrahlten System, das nicht nur schwarze Strahlung seiner eigenen Temperatur enthält, zwar *vollständiges* thermodynamisches Gleichgewicht nie erreicht werden kann, denn stets geht nicht schwarze in schwarze Strahlung über, wohl aber wird, solange man Temperatur und Außenstrahlung cet. par. konstant hält, stets nach ausreichend langer Zeit in einer ausreichend dünn gewählten Schicht an der Grenzfläche des Systems ein thermodynamisches, *chemisches* Gleichgewicht bestehen, ein richtiges, aber *partielles* Gleichgewicht. Betrachten wir die im Zeitmoment dt so im Gleichgewicht befindliche Schicht, so wird zwar diejenige individuelle Masse, die sie gerade bildet, nur auf einen Moment im Gleichgewicht sein,[2]) aber wir können, anstatt diese *Masse* zu betrachten, das *Raumelement* betrachten, das stets dieselben Konzentrationen enthält. Dann herrscht schließlich in diesem thermodynamisches Gleichgewicht,

dadurch charakterisiert, daß das System gänzlich und dauernd *homogen* ist, *in bezug auf Strahlung und auf die Masseneigenschaften* und daß der *Zustand unbegrenzt lang erhalten* bleibt, solange die äußeren Bedingungen (Einstrahlung etc.) sich nicht ändern, sowie dadurch, daß es *„von beiden Seiten“* zu erreichen ist.

Wählt man das Gefäß so dünn, daß sein ganzer Inhalt stets homogen ist, so kann der chemische Zustand nur vom System, seiner Körpertemperatur und der Dichte jeder Strahlungsart[3]) abhängen; er ist dann keine Funktion des Ortes.

Auf den in solchem System sich herstellenden Endzustand ist die Thermodynamik anwendbar.

II. Reaktionsverzögerung durch Licht.

2. Ob eine dem Massenwirkungsgesetz analoge Formel für photochemische Gleichgewichte mit einer anderen Konstanten als sonst gilt — wie das auf Grund des (unzureichenden) experimentellen Materials den Anschein hat[4]) — soll hier nicht geprüft werden.

Wir nehmen im folgenden nur an, daß man auch die photochemischen Reaktionen in Reaktion und Gegenreaktion trennen kann, machen aber keine Voraussetzung über das photokinetische Grundgesetz.

Ferner nehmen wir an, was durch Luther und Weigert bewiesen ist, daß Dunkelgleichgewichte durch Licht wesentlich verschoben werden können, und wir fassen diese Verschiebung auf als verschiedene Beeinflussung der reziproken Reaktionen durch das Licht.

Ist die Geschwindigkeit der Reaktion durch φ (l) gegeben, die der Gegenreaktion durch ψ (l), so kann das Verhältnis φ/ψ abnehmen oder zunehmen in einem gegebenen Zeitelement, etwa im Anfang der Reaktion.

Die Temperatur bleibe konstant.

Dann kann Abnahme von φ/ψ davon herrühren, daß

1. φ wächst, ψ wächst } in ungleichem Verhältnis,
2. φ abnimmt, ψ abnimmt } in ungleichem Verhältnis,
3. φ konstant bleibt, ψ wächst,
4. φ abnimmt, ψ konstant bleibt,
5. φ abnimmt, ψ wächst.

Durch Vertauschung von φ und ψ erhält man die Möglichkeiten bei Zunahme von φ/ψ.[5])

3. Welcher von diesen Fällen stattfindet, läßt sich durch eine Betrachtung des Reaktionsverlaufes entscheiden. Die Typen der Reaktionskurven, wie sie bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes etwa erhalten würden, zeigt Fig. 1.

I. Wenn Licht beide Reaktionen beschleunigt, so wird bei „ziemlich weit" verlaufender Reaktion die Gegenreaktion zunächst nicht in Betracht kommen. Das Licht beschleunigt also zuerst den Vorgang. Allmählich gewinnt die Gegenreaktion an Boden. Nach Ablauf einer gewissen Zeit schneidet also die Reaktionskurve die Kurve der Dunkelreaktion.

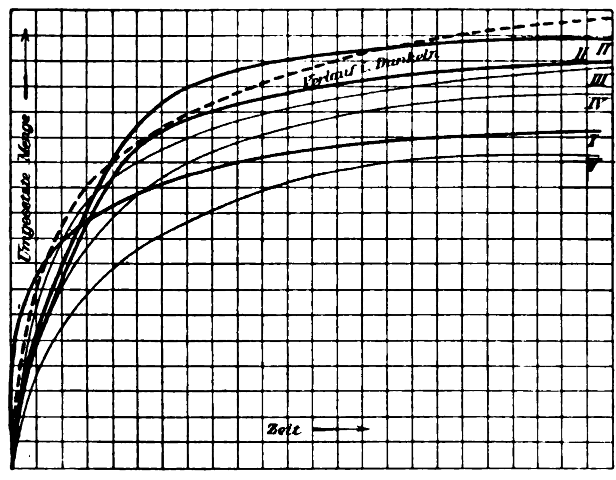


Fig. 1.

III. Gibt dementsprechend anfangs gar keine Beeinflussung, später Verzögerung der Reaktion. Die Annahme, daß eine „Einzel"-Reaktion[6]) *ganz* unempfindlich gegen Licht irgendwelcher bestimmter Wellenlänge, erscheint nicht ganz unbedenklich. Experimentell wird der Fall freilich als Grenzfall von I oder V wohl zu beobachten sein.

IV. Wäre ein ebensolcher Grenzfall. Hier käme aber ein *wesentlich neues Phänomen* hinzu. Eine *Einzelreaktion* wäre *durch Licht verzögert.*

II. Ergibt anfangs Verzögerung, dann Beschleunigung.

V. Verzögerung von Anfang bis zu Ende.

4. Theoretisch lassen sich die Fälle in der Weise betrachten, daß man jeder Einzelreaktion ein Empfindlichkeitsspektrum zuordnet. Der Dunkelreaktion z. B. ein solches, das (bei gewöhnlicher Temperatur) im wesentlichen aus Infrarot besteht und aus einer Anzahl

anderer Strahlenarten. Diese Reaktion geht also schon im Dunkeln vor sich, werde z. B. aber durch manche Lichtarten schwach beschleunigt, z. B. durch Rot. Ihre Gegenreaktion sei gegen Infrarot nur sehr wenig, gegen Rot aber sehr empfindlich. Hier sollen also im Infrarot Streifen schwach wirken, solche im Rot stark. Dies entspräche Fall I.

5. Zusammen mit Herrn cand. F. Thomas habe ich den Einfluß verschiedenfarbigen Lichts auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Systeme untersucht. Herr Thomas hat einen Fall gefunden, der I entspricht.

Zerfall von 3 $^0/_0$igem H_2O_2.

Zeit	Druckzunahme durch O_2 — Entwickelung in mm		
	Dunkel		Rot
0			
418′	28	$<$	33
3583′	52	$>$	44
3928′	62	$>$	57
5118′	85	$>$	74

Die thermometrische Temperatur war bei allen unseren verglichenen Versuchen jeweils auf $^1/_{20}{}^0$ mindestens gleich. Die durch Temperaturänderung in beiden verglichenen Systemen zugleich entstehenden Druckschwankungen wurden durch Reduktion auf eine Mitteltemperatur eliminiert.

Für Fall II liegen auch mehrere Beobachtungen von Herrn Thomas vor.

Oxydation von Na_2S 1,236 n durch O_2.

Zeit	Druckabnahme durch O_2 — Absorption in mm		
	Dunkel		Rot
0			
1340′	104	$>$	102
1905′	131	$<$	140
2548′	187	$<$	199

Oxydation von Na_2S. 1,297 n durch O_2.

Zeit	Druckabnahme durch O_2 — Absorption in mm		
	Dunkel		Rot
0			
126′	46	$>$	45.5
860′	101	$<$	135
980′	106	$<$	143

Als Rotfilter wurde ein Mantel von Goldrubinglas, der mit konzentrierter Natriumbichromatlösung gefüllt war, verwendet. Die

Na_2S-Lösungen waren farblos, die Systeme hinsichtlich Strahlung ziemlich homogen.

Die Fehlergrenze der erwähnten Messungen beläuft sich auf höchstens 1 mm. Es werden noch weitere Versuche angestellt, die die Tatsache direkter Verzögerung noch überzeugender prüfen sollen.

Eine nähere Erklärung der Reaktionsbeeinflussungen kann durch Annahme von Zwischenstoffen versucht werden.

Über andere messende Beobachtungen von großer Reaktionsverzögerung und Beschleunigung s. Physikal. Zeitschr. 1906.

Daselbst ist eine Anzahl von Reaktionen erwähnt, die bei gleichbleibender Temperatur durch Strahlung einer Art verzögert, durch Strahlung anderer Art beschleunigt werden. Als Vergleichsmaß dient die Dunkelgeschwindigkeit.

III. Lumineszenz und Lichtempfindlichkeit.

6. Wenn man in Betracht zieht, daß Lumineszenz und Lichtempfindlichkeit häufig zusammen vorkommen,[7] so ergibt sich als wahrscheinlich, daß in vielen Fällen (in allen?) eine Reaktion für die Strahlen lichtempfindlich ist, welche sie selbst erzeugt. Daß also auch für chemische Emission und Absorption eine dem Kirchhoffschen Gesetz analoge Beziehung besteht.[8] Ist es doch bekannt, daß dem Kirchhoffschen Gesetz, das durch thermodynamische Betrachtungen begründet, nur auf Gleichgewichtszustände anwendbar sein dürfte, auch Geltung zukommt für Nichtgleichgewichte in vielen Fällen, z. B. bei Gasen. Diese Überlegung führte zur Entdeckung von Herrn Thomas, daß die Oxydation von alkalischem Pyrogallol, die mit heller Lichterscheinung von roter Farbe verknüpft ist,[9] rotempfindlich ist.

Oxydation von alkalischem Pyrogallol durch O_2, 100 ccm 10 %iges Pyrogallol + 4,99 g Kaliumhydroxyd.

Zeit	Druckabnahme in mm		
0	Violett	Dunkel	Rot
5′	15	15	40
12′	18	17	87
32′	25	21	184
42′	27	23	194

Bei Untersuchung von zahlreichen Fällen von Lumineszenz konnte ich beobachten, daß lichtempfindliche Vorgänge, wenn sie im

Dunkeln verliefen, diejenigen Wellen erzeugten, gegen die sie empfindlich waren.[8])

Chlorreaktionen, die bläulichgrünes Licht geben und stark auf die photographische Platte wirken, sind sehr oft violettempfindlich, Bromreaktionen, die gelbgrünes Licht entwickeln, oft gelbgrünempfindlich, Oxydationen, die weißes, photographisch sehr wirksames Licht geben, z. B. Aldehydoxydationen, sind enorm violettempfindlich, solche die rotes Licht geben, wie Phenoloxydationen, können, wie das erwähnte Beispiel zeigt, rotempfindlich sein.

IV. Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten.

7 a) *Die Berechnung der Temperaturkoeffizienten* für 10° enthält viel Willkür.

Erstens lautet die allgemeinste Formel zur Berechnung von k

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C$$

woraus sich $\ln k$ ergibt zu

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + C T + D$$

die gewöhnlich benützte Formel enthält aber *nur zwei Konstante*[10])

$$\ln k = a + b T$$

Zweitens nimmt man meist die Temperaturkoeffizienten über *große Temperaturintervalle*, selten nur über 10°, meist über 20, 50 ja über 200°. Berechnet man dann nach der Formel

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = 10^{10 b}$$

aus dem Temperatureinfluß in diesen Intervallen den für 10°, so setzt man implizite voraus, daß die Temperaturfunktion für je 10° im ganzen Intervall dieselbe sei oder, was auf dasselbe herauskommt, man nimmt Mittelwerte über das ganze Intervall; wie man sieht, ein sehr rohes Verfahren, das zur Erforschung des Temperatureinflusses nicht zweckmäßig ist.

b) Es stützt sich die Behauptung, daß *alle Temperaturkoeffizienten von Thermoreaktionen mit steigender Temperatur stets abnehmen*, nur auf wenig Material und nur in sehr wenig Fällen ist bei ein und demselben System der Temperaturkoeffizient für mehr als ein Intervall bestimmt worden. Daher wird eine Untersuchung

der Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit am selben System, also eine Untersuchung der *Temperaturkoeffizienten der Reaktionsbeschleunigung* erst genauere Aufschlüsse geben. Vorversuche [11]) ergaben, daß die Temperaturkoeffizienten etwa Exponentialfunktionen der abnehmenden Temperatur sind, aber kleine, ganz unregelmäßige Schwankungen aufweisen, die die Versuchsfehler überschreiten, und für jede Reaktion und Temperatur andere sind.

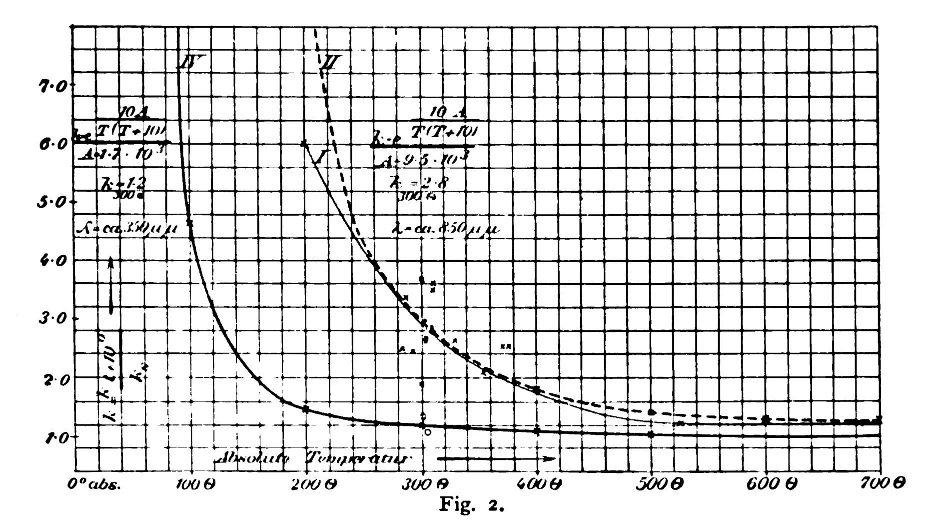


Fig. 2.

Figur 2 zeigt die Kurve I, die man durch die Mittelwerte bis jetzt bestimmter Temperaturkoeffizienten von Thermoreaktionen legen kann, wenn man als Abszissen die Temperaturen in absoluter Zählung, als Ordinaten die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit wählt. Die Tangenten an der Kurve geben dann die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsbeschleunigung wieder.

Wir wenden uns zu dem *Unterschied zwischen den Temperaturkoeffizienten von Thermo- und Photoreaktionen.*

Bei beiden steigt die Körpertemperatur um einen Betrag ΔT, bei beiden steigt die Temperatur der *schwarzen* Strahlung gleichfalls um ΔT.

Im Thermosystem herrscht und wirkt nur schwarze Strahlung.

Im „reinen" Photosystem herrscht schwarze Strahlung, wirkt aber kaum merklich, und dazu herrscht und wirkt noch andere Strahlung, die nicht schwarz ist.

Man kann die Einflüsse der Temperatur in zwei scheiden, in den der schwarzen Strahlung und den der Körpertemperatur. Letz-

terer läßt sich deuten als Einfluß der Molekularbewegung. Im Thermosystem sind stets beide Einflüsse zugleich vorhanden, so daß hier eine Trennung zunächst unmöglich und zwecklos erscheint.

Im Photosystem aber ist sie möglich und gibt, wie mir scheint, vielleicht einen Weg zur Erforschung der Temperaturkoeffizienten aller Reaktionen an.

Wir betrachten ein violettempfindliches „reines" Photosystem, d. h. ein solches, das bei den Untersuchungstemperaturen T bis $T + \Delta T$[12]) ohne Violetteinstrahlung nicht reagiert.

Wenn der Temperaturkoeffizient *nur* der Erhöhung der *Körper*temperatur entstammt, so ist er im Dunkeln = 1. *Alsdann und nur dann ergibt der Temperaturkoeffizient das Maß für die Erhöhung der Lichtwirkung durch Erhöhung der Körpertemperatur.* Diesen Temperaturkoeffizienten bezeichnet man zweckmäßig als den *Temperaturkoeffizienten der rein photochemischen Reaktion.*

Nur *dieser* Temperaturkoeffizient ist eine *einfach* definierbare Größe, wie im späteren noch weiter ausgeführt wird.

Die bisher bestimmten Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen entsprechen meist ausreichend diesem Koeffizienten.

Wie bekannt, sind sie im allgemeinen klein, 1,01—1,36, aber nicht alle gleich, doch immerhin in derselben Größenordnung.

Man kann sagen, daß die photochemischen blau-, violett- und ultraviolettempfindlichen Reaktionen im allgemeinen einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten haben.

Dem Gang der Temperaturkoeffizienten gewöhnlicher Reaktionen schließt sich die Funktion

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = e^{\frac{10\,A}{T(T+10)}} \quad \left(\text{entsprechend Arrhenius' Formel } \frac{d \ln k}{d\,T} = \frac{A}{T^2}\right)$$

worin $A = 9{,}5 \cdot 10^3$, einigermaßen an, wie Kurve II, Figur 2 zeigt.

Ob der Gang der Temperaturkoeffizienten violettempfindlicher Reaktionen derselben Formel, etwa mit $A = 1{,}69 \cdot 10^3$ (Kurve IV) gehorcht, ist noch ganz unmöglich zu unterscheiden.[13]) Für Rot läge dann A zwischen $9{,}5 \cdot 10^3$ und $1{,}69 \cdot 10^3$.

Interessant ist im Hinblick darauf die Tatsache, daß die Oxydation von alkalischem Pyrogallol durch O_2, die durch rotes Licht auf etwa das 8,5 fache beschleunigt wurde, den Temperaturkoeffizienten ca. 2,4 in toto aufwies. Dem entspräche ein ungewöhnlich hoher Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktion. Da jedoch hier Homogenität bezüglich der Strahlung noch nicht erreicht

werden konnte, so muß auf Schlüsse daraus verzichtet werden. Andere photochemische Reaktionen, die rot- und gelbgrünempfindlich waren, haben diesen Bedingungen besser genügt und wird seinerzeit an dieser Stelle über sie berichtet werden.

Anmerkungen.

1) Phys. Zeitschr. 1906. Daselbst findet sich auch experimentelles Material, das hier nur zum notwendigen Teil zitiert wird.

2) Vgl. Luther und Weigert, Z. phys. Ch. **51.** 297—328; **53.** 387. 1905. — Ferner: Trautz, diese Zeitschr. **IV.** 169; III. 1906.

3) Daß die Strahlungstemperatur nicht definiert ist, wurde in dieser Zeitschr. **IV.** 167. 1906 erwähnt.

4) Die Ergebnisse von Luther-Weigert an inhomogenen Systemen können nicht entscheidend dagegen angeführt werden.

5) Gilt das Massenwirkungsgesetz mit anderer Konstante, so ist φ durch k_1, ψ durch k_2 zu ersetzen, deren Quotient die Gleichgewichtskonstante $\varkappa$.

6) Zu der also noch eine „Gegen-Reaktion" gehört, im Gegensatz zu der aus Reaktion und Gegenreaktion superponierten „Gesamt-Reaktion".

7) Trautz, diese Zeitschr. **IV.** 169. 1906.

8) Trautz, Z. f. phys. Ch. **53.** 1. 1905.

9) Z. f. Elektroch. **8.** 596. 1904. — Trautz u. Schorigin, diese Zeitschr. **III.** 121—130. 1905.

10) Sie läßt den Einfluß der Temperatur auf den Quotienten $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ ganz unberücksichtigt.

11) Frl. P. Blum und Herr F. Thomas befassen sich mit den Fragen. Ich selbst konnte feststellen, daß hierzu die SO_2-Spaltung sich nicht eignet, da sie allzubald zu einem stationären oder quasistationären Zustand führt, wenn man die SO_2-*Gas*reaktion untersucht. Mehr Ergebnisse verspricht die Untersuchung von flüssigem SO_2. Als brauchbare, für Rot, Grün, Blau unempfindliche meßbare Reaktion habe ich die Reaktion $2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2\,NOCl$ auf die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsbeschleunigung zu untersuchen begonnen.

12) Das Intervall T bis $T + \Delta T$ liege bei ca. 0°.

13) Wenn man annimmt, daß Resonanz auf Strahlen von der Wellenlänge λ in um so höherem Betrag erfolgt, je intensiver schon im System die Temperaturstrahlung von der Wellenlänge λ ist und je näher die Mehrzahl der Schwingungen der schwarzen Strahlung bei λ liegen, so wird man zu dem Gedanken geführt, daß die Koeffizienten von Infrarot zu Rot, Grün, Blau abnehmen müssen, also daß ihre Größe eine Funktion der Wellenlänge der spektralen Empfindlichkeitsmaxima sei. Dies führt auf Zusammenhänge zwischen dem Temperaturkoeffizienten der photochemischen Absorption und Plancks und Wiens Strahlungsgesetzen. Hierüber später.

Freiburg i. B., 12. Oktober 1906.
Philos. Abteilg. d. Chemischen Laboratoriums.

(Eingegangen am 14. Oktober 1906.)



Die Wirkung der Alaune und Tonerdesalze auf die Gelatine.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Die Alaune besitzen bekanntlich die Eigenschaft, die Gelatine zu gerben und die Erstarrungstemperatur ihrer wäßrigen Lösungen zu erhöhen.

Dieses Phänomen scheint noch nicht genau studiert zu sein.[1]) Man betrachtete es bisher als analog mit der Gerbung durch die Chromoxydsalze. Wir haben uns vorgesteckt, diese Frage zu zergliedern und vornehmlich folgende Punkte aufzuklären:

1. Einfluß der Natur der Aluminiumverbindung, die verwendet wurde, um die Erstarrungstemperatur der Gelatinelösungen zu erhöhen.

2. Einfluß der Menge dieser Verbindungen und der Konzentration der Gelatinelösungen auf den Erstarrungspunkt.

3. und 4. Konstitution und Eigenschaften der alaunierten Gelatine.

1. Einfluß der Natur der Aluminiumverbindungen auf den Erstarrungspunkt.

Außer dem Tonerdesulfat und dem Kali- und Ammoniakalaun, deren Wirkungsweisen bekannt waren, haben wir die Wirkung des Chlorids, Bromids und Nitrats des Aluminiums auf die Gelatinelösungen studiert.

Wir konnten nachweisen, daß diese Salze genau dieselbe Erhöhung des Erstarrungspunktes bei gleicher Menge der Tonerde bewirken.[2])

Dieselben Wirkungen können ferner durch Tonerde im Augenblick des Freiwerdens hervorgebracht werden (wenn auch etwas schwächer), die im Innern der Lösung durch Zersetzung von Alaun und Ammoniak in äquimolekularen Mengen entsteht.

Ein Überschuß von Ammoniak verhindert die Wirkung der Tonerde, in die Erscheinung zu treten.

Die basichen Salze, die entstehen, wenn der Alaun genau mit Ammoniak neutralisiert wird, verhalten sich ebenso wie der nicht neutralisierte Alaun.

Endlich üben die alkalischen Aluminate gar keinen Einfluß auf die Erstarrungstemperatur.

2. Einfluß der Menge der Aluminiumverbindungen auf die Erstarrung.

Wir haben festgestellt, daß, wenn man mit Gelatinelösungen von 7,5 % arbeitet, schon sehr kleine Mengen von Alaun oder Tonerdesalzen die Erstarrungstemperatur erheblich erhöhen.

Diese Temperatur wächst um einen Grad durch 0,107 g Tonerde auf 100 g Gelatine. In dem Maße, als man den Zusatz der Aluminiumverbindungen vermehrt, findet man, daß sich der Erstarrungspunkt erhöht und dies bis zu einem Gehalt, der etwa 0,64 g Tonerde auf 100 g Gelatine entspricht. Die Erstarrungstemperatur ist dann um etwa 6°

gestiegen. Diese maximale Wirkung auf 100 g Gelatine tritt demnach bei folgenden (0,64 g Tonerde entsprechenden) Mengen der verschiedenen Aluminiumverbindungen ein:

6 g Kalialaun: $Al_2(SO_4)_3 + SO_4K_2 + 2$ aq.
5,6 g Ammoniakalaun: $Al_2(SO_4)_3$, $SO_4(NH_4)_2 + 24$ aq.
4,2 g Aluminiumsulfat: $Al_2(SO_4)_3 + 18$ aq.
1,6 g Chloraluminium: Al_2Cl_6.
4,3 g Aluminiumnitrat: $Al_2(NO_3)_6 + 15$ aq.

Wenn man dieses Gewicht übersteigt, so wird die Wirkung der Alaunierung nicht vergrößert.

Wenn man den Gehalt der Gelatine variiert, so bemerkt man, daß die maximale Erhöhung des Erstarrungspunktes ebenso variiert. Sie beträgt 7° für eine Gelatinelösung von 12 % und 3,5°, wenn der Gehalt der Gelatine auf 5 % herabgesetzt wird. Welches auch die Konzentration der Gelatinelösung sei, so ist es immer dieselbe Menge Alaun, die den Maximaleffekt bewirkt (d. i. 6 g Kalialaun entsprechend 0,64 g Tonerde auf 100 g Gelatine in Lösung).

3. Zusammensetzung der durch Aluminiumsalze veränderten Gelatine.

Wenn man dünne Schichten von Gelatinelösung, die mit Alaun versetzt ist, auf eine Glasplatte gießt, und nach dem Erstarren wäscht, bis das Waschwasser keine Spur Schwefelsäure mehr enthält, so kann man feststellen, daß der Alaun dissoziiert worden ist und daß die Schwefelsäure und das Kali vollständig entfernt sind, so daß nur Tonerde festgehalten ist.

Wenn man trockene Gelatineblätter in eine Lösung von Aluminiumsulfat von bestimmtem Gehalt taucht, so bemerkt man, daß die Lösung schwächer wird und daß demnach die Gelatine Tonerdesalz angezogen hat.

Wenn man in dieser Lösung die Tonerde und die Schwefelsäure vor und nach dem Eintauchen der Gelatineblätter bestimmt, so kann man feststellen, daß das Verhältnis der Gewichte dieser Substanzen fast konstant geblieben ist.

Die eingetauchte Gelatine scheint demnach zuerst die Aluminiumverbindung als Sulfat ($Al_2(SO_4)_3$) aufgenommen zu haben, das die Behandlung mit Wasser nachher dissoziiert, indem nur die Tonerde von der Gelatine zurückgehalten wird.

Es ist angebracht, zu untersuchen, ob die alaunierte Gelatine als eine wirkliche chemische Verbindung anzusehen ist. Zu diesem Zwecke wurde eine Gelatinelösung von 7,5 % in gleiche Teile geteilt, denen wachsende Mengen Alaun zugesetzt wurden.

Diese Mischungen wurden auf Glasplatten gegossen, getrocknet und dann einer langen Waschung in fließendem Wasser unterworfen.

Die von den Platten abgelöste Schicht wurde von neuem gewaschen bis die Waschwässer weder Spuren von Tonerde noch Schwefelsäure enthielten. Diese Produkte wurden dann durch Waschen mit Alkohol

entwässert, ausgetrocknet, gepulvert und analysiert. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Diese Bestimmungen zeigen, daß die von der Gelatine zurückgehaltene Tonerde mit der verwendeten Menge des Alauns zunimmt, bis zu dem Punkte, wo die Gelatine 3,6 % Tonerde fixiert hat. Wie man das Verhältnis des Alauns auch erhöhen mag, das Verhältnis der in der Gelatine enthaltenen Tonerde bleibt konstant.

Nummer des Versuchs	Menge des Alauns, der zu 1 l Gelatine von 7,5 % hinzugesetzt wurde	Gramm Tonerde, die auf 100 g Gelatine zugesetzt wurden	Gramm Tonerde, festgehalten von 100 g Gelatine (nach dem Waschen), Mittelwert mehrerer Analysen	Menge der Schwefelsäure, festgehalten von 100 g Gelatine	Gesamte Aschenmenge in 100 g Gelatine
1	Kontrollvers. nichts	Nichts	Nichts	Nichts	0,5
2	1,85	0,23	0,47	„	0,906
3	4,75	0,59	2,09	„	2,7
4	9,5	1,18	2,6	„	3,25
5	19	2,36	2,9	„	3,3
6	25[8])	3,1	3	„	3,5
7	38	4,75	3,6	„	4,18
8	75	9,4	3,56	„	4,03

Es scheint, daß man sich in diesem Falle gegenüber einer wirklichen chemischen Verbindung befindet.

Es ist zu bemerken, daß die Maximalerhöhung des Erstarrungspunktes der alaunierten Gelatine, eine Erhöhung, die erhalten wird, wenn die Gelatine 0,6 % Tonerde enthält, nicht dem fixierbaren Maximum dieser Substanz entspricht.

4. Eigenschaften der alaunierten Gelatine.

Die alaunierte Gelatine, die das Maximum von Tonerde, d. h. 3,6 % fixiert hat, zeigt dasselbe Aussehen wie gewöhnliche Gelatine, aber sie quillt in kaltem Wasser langsamer auf als die letztere.

Sehr verdünnte Säuren scheinen keine Wirkung auf die alaunierte Gelatine bei gewöhnlicher Temperatur auszuüben, aber sie zersetzen sie, wenn sie eine bestimmte Konzentration erlangen.

Die kaustischen Alkalien und Ammoniak scheinen selbst in kleinen Mengen die Verbindung zu zerstören, indem sie die Gelatine wieder in ihren ursprünglichen Zustand versetzen.

Die alkalischen Karbonate haben dieselbe Wirkung, wie die kaustischen Alkalien, jedoch in weniger starkem Maße.

Schlußfolgerungen.

Die vorstehende Studie gestattet folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die verschiedenen Tonerdesalze und die Tonerde im Augenblick des Freiwerdens besitzen wie der Alaun die Eigenschaft, den Er-



starrungspunkt der Gelatine zu erhöhen. Diese Eigenschaft scheint allein der Wirkung der Tonerde zugeschrieben werden zu müssen, da dieselben Resultate erhalten werden mit sehr verschiedenen Mengen der verschiedenen Tonerdesalze, vorausgesetzt, daß sie dasselbe Gewicht Tonerde enthalten.

2. Von allen Tonerdesalzen bewirkt der Alaun bei gleichem Gewicht die schwächste Erhöhung der Temperatur des Erstarrungspunktes, wegen seines geringen Gehaltes an Tonerde.

Aus dem entgegengesetzten Grunde bewirkt dagegen das wasserfreie Chloraluminium bei gleichem Gewicht die größte Erhöhung.

3. Die Erstarrungstemperatur der Gelatinelösungen wächst proportional der Menge der Tonerde, die man ihr zusetzt bis zu einem Gehalt, der etwa 0,64 g Tonerde für 100 g Gelatine entspricht, welches auch das angewendete Tonerdesalz sei. Über diese Menge bleibt die Erstarrungstemperatur stationär und sinkt dann.

4. Die Erhöhung der Erstarrungstemperatur wechselt nach der Konzentration der Gelatinelösung.

5. Die Gelatine scheint eine Maximalmenge von etwa 3,6 g Tonerde auf 100 g Gelatine zu fixieren und verliert an Wasser die Säuren und Salze, mit denen sie verbunden war. Sie scheint also mit der Tonerde eine bestimmt definierte chemische Verbindung zu bilden.

Anmerkungen.

1) Diese Eigenschaft scheint Ähnlichkeit zu haben mit der, die man bei der Gerberei der Häute wahrnimmt, die mit Alaun oder Aluminiumsulfat ausgeführt wird (Weißgerberei).

Die Arbeiten von Knepp und von Reimer (Dinglers photytechn. Journal 1866, S. 311 und 1872, S. 358) und von Philipp (Zeitschr. f. angew. Chemie 1877, S. 680) haben diese Autoren zu verschiedenen Hypothesen über die Zusammensetzung so behandelter Häute geführt, ohne daß man aus diesen Arbeiten sichere Schlüsse ziehen könnte. (Siehe auch „La Tannerie", pr. L. Meunier et Vancy, S. 413.)

2) Der Erstarrungspunkt der mit Alumiumsalzen versetzten Gelatinelösungen ist schwerer abzuschätzen, als wenn diese Lösungen frei von Aluminium sind. Die letzteren gehen tatsächlich aus dem flüssigen in den starren Zustand über, in dem Intervall von ungefähr 1°. Von dem Augenblick an, da die sich abkühlende Masse in den teigartigen Zustand übergeht, befindet sie sich in der Nähe des Erstarrungspunktes. Bei Gegenwart von Aluminiumsalzen dagegen bleibt die Lösung lange Zeit teigartig, ehe sie in den festen Zustand übergeht. Die Masse ist schon in gewissen Fällen zähflüssig, wenn ihre Temperatur noch 15° vom Erstarrungspunkt entfernt liegt. Ferner ist die Viskosität verschieden, je nach dem verwendeten Aluminiumsalz, und sie nimmt zu, je mehr man sich diesem Punkte nähert. Wir betrachten die Erstarrung als eingetreten, wenn bei dem Umrühren der Mischung mit dem Thermometer beim vertikalen Herausziehen desselben die kleine Menge der anhaftenden Masse daran haften bleibt, ohne abzufließen.

3) Bei den Versuchen 1, 2, 3, 4 und 5 wurde Gelatine durch die Waschungen ausgezogen, wodurch sich die Vermehrung des Tonerdegehalts gegen den anfänglichen erklärt.

(Eingegangen am 6. September 1906.)

Eine neue Lichtwirkung und ihre photographische Anwendung.[1])

Von F. Alefeld.

Eine Harz-(Kolophonium-)Lösung auf eine Glasplatte dünn aufstrichen, getrocknet (etwa $^1/_4$ Stunde bei 100^0), unter einem Negativ in direkter, intensiver Sonne etwa $^1/_2$ Stunde belichtet, zeigt bei darauf folgendem stärkeren Erwärmen in einem bestimmten Moment die positive Kopie des Negativs scharf und deutlich plastisch hervortretend. Die den Schatten des Negativs entsprechenden Stellen sind vertieft, die Schicht liegt hier dünner, die den Lichtern entsprechenden sind erhaben, die Schicht stärker.

Die gleiche Erscheinung zeigen, wenn auch verschieden gut, die harzhaltigen Lösungen, am besten alle sog. keramischen „Lüster" und ähnliche Lösungen, ferner Asphalt in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, wässerige Gelatinelösung, Höllenstein mit Gummi in Wasser gelöst, Eisenchlorid in Wasser, Kollodiumlösung, Anisöl, Lavendelöl, Rosmarinöl usw., nach meiner Ansicht alle Körper, deren Lösung sich in gleichmäßiger Schicht aufstreichen, amorph und ohne Ausscheidung trocknen läßt und bei denen die getrocknete Schicht noch eine gewisse Bewegungsfreiheit gestattet. Bei denjenigen der genannten Lösungen, die eine sichtbare Asche hinterlassen, zeigt diese beim Einbrennen nach dem Belichten die positive Kopie des benutzten Negativs in Form eines Diapositivs. Die Platten werden nach dem Belichten auf keine der sonst üblichen Arten „entwickelt", sondern nur stärker erwärmt, so daß die noch vorhandenen Reste der Lösungsmittel verdunsten; das Bild ist also schon während des Belichtens durch ungleiche, dem Negativ entsprechende Verteilung des gelösten Körpers entstanden und diese Verteilung muß durch Diffusion zustande gekommen sein.

1. Diese eigenartige Erscheinung wird durch Lichtenergie bewirkt. Wärmestrahlen sind ohne Wirkung. Verschiedenfarbiges Licht wirkt wie bei den chemisch-photographischen Verfahren in der Reihenfolge blau, gelb, rot.

Vorgeschaltete Kupfersulfat- und Alaunlösungsschichten verzögern die Entstehung des Bildes kaum, dagegen selbst dünne Jodlösung außerordentlich stark.

In stärkster direkter Sommersonne gelang der Nachweis des Beginns der Einwirkung nach 10 Sekunden Belichtung. Mg-Licht wirkt auch ein.

2. Das Licht bewirkt in diesem Falle eine *Diffusion* der gelösten Stoffe von den nicht belichteten nach den belichteten Stellen hin.

Beweise hierfür sind:

a) Eine chemische Einwirkung, Oxydation oder Reduktion, würde sich beim Einbrennen ausgleichen.

1) Vgl. Chemiker-Zeitung 1906. S. 1089, 1127.

b) Das plastische Erscheinen des Bildes ist nicht anders zu erklären; beim Belichten nicht getrockneter Schichten ist das plastische Bild direkt nach dem Belichten, also vor weiterem Trocknen zu sehen.

c) Bei eingebrannten Kopien sind die Konturen heller Flächen heller, dunkler Flächen dunkler als die Flächen selbst, die Diffusion konnte in diesen Grenzpartien am weitesten fortschreiten.

d) Auf Platten, die vorher lange frei direkter Sonne ausgesetzt waren, lassen sich immer noch in relativ kurzer Zeit Bilder erzeugen.

e) Ein schon erzeugtes, aber noch nicht durch stärkeres Trocknen oder Einbrennen „fixiertes" Bild läßt sich durch weiteres Belichten unter einem anderen Negativ durch ein zweites Bild fast ganz ersetzen oder durch Exponieren ohne Negativ fast ganz zum Verschwinden bringen, wenn während dieser Vorgänge ein stärkeres Trocknen der Schicht verhindert wird.

f) Ich habe den analytischen Nachweis erbracht, daß bei Anwendung von Silberresinatlösung die Verteilung direkt nach dem Belichten unter dunklen und hellen Streifen sich wie 22 : 53 verhalten kann, d. h. daß unter den schwarzen Streifen nur noch $^2/_7$, unter den farblosen etwa $^5/_7$ des gelösten Salzes sich befindet.

3. Wenn lange exponiert wurde, so zeigen sich im eingebrannten Bilde die dunklen Stellen je länger belichtet wurde um so mehr verengt und in Striche zusammengezogen. Diese anscheinende „Überexposition" beruht wahrscheinlich auf Tropfenbildung und läßt sich durch stärkeres Trocknen vor dem Belichten und möglichst schnelles Einbrennen einigermaßen ausgleichen. Im allgemeinen ergeben sich folgende Regeln für die drei Faktoren: Trocknen, Belichten und Einbrennen:

a) Je stärker getrocknet worden ist, um so langsamer entsteht ein Bild von gleicher Stärke und um so weniger macht sich die vermeintliche Überexposition bemerkbar. Auf genügend stark getrockneten Platten erscheint noch kein Bild nach einer Belichtung, welche sonst zur Erzeugung eines Bildes genügt.

b) Je intensiver belichtet wird, um so stärker, kontrastreicher wird das Bild, um so mehr erscheint es „überexponiert", ganz besonders, wenn nur schwach getrocknet wurde.

c) Diese Erscheinung wird durch langsames Einbrennen noch verstärkt, während schnelles Einbrennen anscheinend eine geringe „Überexposition" ausgleicht.

4. Die „mechanische" Lichtempfindlichkeit ist verhältnismäßig gering, zur Erzeugung eines *guten* Bildes ist *mindestens* $^1/_4$stündige Belichtung in direkter stärkster Sonne nötig.

Die Empfindlichkeit ändert sich aber auch wenig; 5 Jahre alte Platten geben noch gute Bilder; und aufgenommene, nicht durch Einbrennen fixierte Bilder haben sich nach ebensolanger Zeit noch hervorrufen lassen.

5. Eine chemische Lichtwirkung wurde nur bei zu stark getrockneten oder solchen Platten, deren aufgestrichene Lösungen durch Zusätze fest gemacht waren, beobachtet. In diesen Fällen blieb die Diffusion aus.

Vielleicht beruht auch das „Reifen" gewöhnlicher photographischer Platten nur auf stärkerem Unlöslichmachen und infolgedessen ausgeschlossener „mechanischer" Lichtwirkung; die gesamte Lichtenergie setzt sich in chemische Energie um.

(Eingegangen am 22. Oktober 1906.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Auguste et **Louis Lumière.** Résumé des travaux 1887—1906. 190 S. Lyon, Lion Sézanne, 1906.

Der vorliegende Band repräsentiert eine Sammlung der von den Verf. während der letzten beiden Dekaden veröffentlichten Abhandlungen. Da zahlreiche derselben wichtige photographische Fragen behandeln und die Zeitschriften, in denen sie erschienen sind, oft schwer zugänglich sein dürften, wird diese Zusammenstellung vielen Interessenten sehr wertvoll sein. K. Schaum.

W. Hoffmeister, K. Wüster und **A. Hartjenstein.** Ratgeber für Gewerbetreibende. 4. Aufl. 99 S. Hildesheim, H. Helmke, 1906.

Illustrierter Katalog der „Fifty-First Annual Exhibition of the Royal Photographie Society of Great Britain, London 1906." 62 S., mit zahlreichen Reproduktionen.

Neue Zeitschriften.

Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Herausgegeben von Rudolf Ditmar in Graz. Verlag: Steinkopf & Springer, Dresden.

La Photographie des Couleurs. Herausgegeben von Ch. Mendel und H. Quentin. Verlag der Photo-Revue, Paris.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 11.

Über die Bandenspektren des Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid.

Von Johannes Lohmeyer.

Mit 3 Figuren.

Während die Spektroskopie die auf sie gesetzten Hoffnungen zur Verwertung in der chemischen Analyse nur teilweise erfüllt hat, scheint sie in neuerer Zeit berufen zu sein, uns höchst wichtige Aufschlüsse über die Kräfte und Bewegungen der Atome zu ermöglichen. Da die Schwingungszahl irgend einer Spektrallinie der Schwingungszahl des erregenden Molekels enspricht, so gestattet die Bestimmung der Schwingungszahl einer Linie Rückschlüsse auf den Bau des zugehörigen Molekels zu ziehen. Von besonderem Werte ist diese Möglichkeit für die Untersuchung der Molekularverhältnisse bei den komplizierteren Verbindungen, wo die Hilfsmittel der Chemie oft nicht mehr ausreichen. Bei diesen Bestimmungen kommt es nun hauptsächlich darauf an, die Gesetze zu finden, nach denen die Linien oder Banden geordnet sind, d. h. die emittierenden Teilchen schwingen.

Zu diesen Untersuchungen fehlen nun vorläufig die zu allererst nötigen Festlegungen der Wellenlängen einiger Verbindungsspektra, die ja nach unserer bisherigen Erfahrung immer Bandenspektra sind und bis jetzt so wenig behandelt wurden. Der Grund für letztere Tatsache ist wohl hauptsächlich in der Lichtschwäche der Bandenspektra zu suchen, die ja mit größerer Dispersion noch weiter zunimmt.

Die vorliegende Arbeit, die sich mit den Spektren der Verbindungen Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid befaßt, soll ein Beitrag zu den Vorarbeiten sein, die auf diesem Gebiete noch zu leisten sind, ehe man von einem Versuche, durchgreifende Gesetze aufstellen zu können, Erfolg erhoffen kann.

Die Haloidverbindungen des Quecksilbers wurden zuerst von Peirce[1]) untersucht. Er führte die Messungen mit einem Spektroskop

aus, das ein Flintglasprisma und eine photographierte Skala besaß, an dem er die Wellenlängen der Banden ablas. Rechnet man seine gefundenen Werte in A.E. um, so reicht die Bande

des Quecksilberchlorid von 4400—4460 A.E.
des Quecksilberbromid von 4960—5040 A.E.
des Quecksilberjodid von 5540—5620 A.E.

Die Mittelpunkte der Bandenkomplexe bestimmt er dann zu 4430, 5000 und 5580 A.E., so daß die Bande des Quecksilberbromid gerade zwischen der des Jodid und der des Chlorid liege. Zu beachten ist noch, daß nach seinen Zahlenangaben die Banden der Verbindungen mit steigendem Molekulargewichte nach längeren Wellenlängen rücken.

Eingehender wurden die Spektra der Haloidverbindungen des Quecksilbers dann noch von Jones[2]) untersucht; er arbeitete mit Geißlerröhren und einem Spektralapparate, der je nach Bedarf mit optischen Teilen aus Flußspat und Quarz oder mit solchen aus Glas benutzt werden konnte. Auf 1 mm der photographischen Platte kamen ca. 45,675 A.E. Die sichtbaren und ultravioletten Teile der Spektren wurden gesondert photographiert und in der Arbeit wiedergegeben; sie zeigen für das Chlorid und Bromid verschiedene Maxima und Minima, während das Jodid von einem starken Maximum stetig nach Violett hin abfällt. Jones glaubt in manchen Fällen Banden aus paarweise angeordneten Linien zu sehen, für die er aber keine durchgreifenden numerischen Beziehungen habe aufstellen können. Seine Messungen reichen im Quecksilber-

Chlorid von 5663—2492 A.E.
Bromid von 5062—2528 A.E.
Jodid von 4396—2539 A.E.

so daß nach seinen Angaben die Bandenkomplexe in entgegengesetzter Richtung rücken, wie aus den Zahlen von Peirce hervorgeht.

Diese Widersprüche zwischen den beiden Arbeiten legten den Gedanken nahe, die Resultate zu prüfen. Auf Anregung des Herrn Professor Kayser unterzog ich mich daher dieser Aufgabe, wobei die vorzüglichen spektroskopischen Mittel des Bonner physikalischen Instituts genauere Resultate erhoffen ließen.

Zur Untersuchung füllte ich die Präparate in Geißlerröhren, die nach Angabe des Herrn Prof. Kayser in der in Fig. 1 abgebildeten Form angefertigt wurden.

Die Elektroden bestanden aus Platinzylindern. Die Röhre wurde, nachdem das Präparat in den weiten Teil an der unteren Elektrode gebracht war, an die Pumpe angeschmolzen, dann unter Erhitzen und Durchführen des Stromes 2—3 Stunden ausgepumpt und darauf abgeschmolzen. Die Aufnahmen, welche ich mit den so erhaltenen Röhren bekam, zeigten jedoch immer so starke Verunreinigungen, besonders mit Kohlenoxyd, daß ich bald dazu überging, die Röhre während der Exposition an der Pumpe zu lassen. Es gelang mir auf diese Weise durch stetiges Pumpen, den Druck während der Aufnahme auf wenigen Tausendstel Millimetern zu erhalten und reine Spektra zu bekommen.

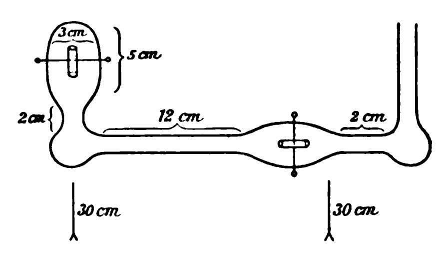


Fig. 1.

Bei der Erwärmung handelte es sich hauptsächlich darum, eine konstante und nicht zu hohe Erhitzung herbeizuführen, da einerseits die Spannung in der Röhre schon an sich groß war, andrerseits wegen der niedrigen Verdampfungstemperatur eine Dissoziation zu befürchten war. Am besten gelang mir dies nach vielfachen vergeblichen Versuchen durch zwei Bunsenflammen, die in der in Fig. 1 angedeuteten Weise untergesetzt wurden; auf diese Art arbeiteten die Röhren 2—3 Stunden.

Bei den ersten Versuchen benutzte ich ein kleines Induktorium von 25 cm Schlagweite. Das Licht war jedoch so schwach, daß ich nach längeren vergeblichen Versuchen ein großes Induktorium von 1 m Schlagweite benutzte, zu dessen Betrieb ich Wechselstrom von etwa 60 Wechseln verwandte. Bei einer Stromstärke von 13 Ampere erhielt ich jetzt ein brauchbares Licht. Zur anfangs erhofften Verwertung am großen Gitter von 6,6 m Krümmungsradius reichte es jedoch nicht aus, weshalb ich mit einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch arbeitete.

Das Licht wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt dieses Gitters geworfen. Die Aufnahmen wurden auf orthochromatische Films gemacht, auf 0,595 mm kommen darauf 10 A.E.

Bei dieser Dispersion sind die Banden leider noch nicht aufgelöst, so daß ich nur die Köpfe messen konnte.

Diese Messungen geschahen auf der Kayserschen Teilmaschine[3]; auf die schon öfters beschriebene im Bonner Institut allgemein übliche Meßmethode brauche ich nicht näher einzugehen. Die Teilmaschine hat eine Schraubenganghöhe von 0,33 mm und ermöglicht noch Tausendstel derselben abzulesen.

Als Normalen dienten die Linien des Eisenspektrums, das nach erfolgter Aufnahme über den oberen Teil des Spektrums nach Abblendung der einen Hälfte des Spaltes geworfen wurde. Aus diesen Linien wurden in Abständen von ca. 30 A.E. nach den von Kayser[4]) bestimmten Wellenlängen Normalen ausgesucht. Von 4500 an wurde der Rowlandsche Sonnenatlas[5]) benutzt, da die Tabellen von Kayser nicht weiter reichen. Da von ca. 5400 an nur noch Linien zweiter Ordnung zu finden waren, habe ich dort wieder die Kayserschen Tabellen benutzt. Ich glaubte das ruhig tun zu können, da die dadurch vielleicht vorkommenden kleinen Ungenauigkeiten bei den erreichbaren Genauigkeiten nicht in Betracht kommen.

Die Banden waren im allgemeinen sehr schwach und diffus, so daß sie unter dem Mikroskop der Teilmaschine durchweg nicht mehr zu sehen waren und eine direkte Messung nicht gestatteten. Ich habe daher mit Hilfe einer schwachen Lupe die Bandenköpfe mit feinen Nadelstichen versehen und diese dann gemessen. Da die Banden auch noch sehr häufig so unscharf waren, daß ich die Köpfe nicht erkennen konnte — sie sahen dann wie breite Bänder aus —, so war ich gezwungen, diese auf der Mitte zu markieren.

Unter diesen Umständen brauche ich wohl nicht hervorzuheben, daß die Markierung auf zwei verschiedenen Platten von subjektiver Beeinflussung nicht freizusprechen ist und eine objektive genaue Messung sehr erschweren mußte. Es können daher Fehler bis zu 1 A.E. vorkommen; die durchnittliche Genauigkeit beträgt $\pm$ 0.3 A.E. Folgende Tabellen mögen ein Bild der bei den Messungen erreichten Genauigkeit geben.

Tabelle aus dem $HgCl_2$-Spektrum.

Messung I	II	Mittel
5138,4	,4	5138,4
36,9	,4	36,7
31,5	,4	31,5
29,7	,7	29,7
18,3	,3	18,3
15,8	,0	15,4
15,0	5114,8	14,9
11,5	,4	11,5
07,2	,4	07,3
03,2	,0	03,1

Tabelle aus dem $HgBr_2$-Spektrum.

Messung I	II	Mittel
4953,2	,1	4953,2
44,8	4945,0	44,9
40,3	,5	40,4
33,4	,9	33,6
26,7	,4	26,6
20,5	21,0	20,8
10,2	,2	10,2
01,5	,5	01,5
4889,9	4890,0	4889,9
88,2	87,7	88,0

Tabelle aus dem HgJ_2-Spektrum.

Messung I	II	Mittel
4182,3	,3	4182,3
77,5	,6	77,6
74,8	,7	74,8
69,3	,0	69,2
63,4	,7	63,6
59,4	,6	59,5
57,3	,2	57,3
54,6	4153,9	54,3
50,0	,6	50,3
49,1	48,8	49,0

Zu erwähnen ist noch, daß die Messungen sich nur auf den sichtbaren Teil des Spektrums erstrecken, da ja die Geißlerröhren aus Glas nur diesen zu photographieren gestatten. Die Zahlen von Jones ließen sich mit meinen Werten nicht vergleichen, weil ich durch die mehr als doppelt so große auflösende Kraft meines Spektralapparates bedeutend mehr Banden erhalten habe, wie Jones angibt.

Das Spektrum des Quecksilberchlorids beginnt bei 5853,8 mit einem Minimum und zeigt dann mit zunehmendem kontinuierlichen Hintergrunde bei 5567,1 ein Maximum. Bei verschwindendem Hintergrunde geht dann das Spektrum scharf zum breiten Minimum bei 4950 über, um nochmals ein Maximum mit starkem Hintergrunde bei 4383 zu bilden und von dort allmählich nach Violett abzuklingen. Die Kannellierung zeigt paarweise Anordnung am klarsten zwischen 5093,6 und 5405,1; im übrigen sieht das Spektrum sehr diffus aus.

Das Quecksilberbromid zeigt ein schmales Maximum bei 5020 mit kontinuierlichem Hintergrunde; dieser verschwindet bei dem Minimum um 4841, um von dort bis etwa 4637,7 die Banden in voller Schärfe hervortreten zu lassen. Hier setzt wieder der kontinuierliche Hintergrund ein und wird am stärksten bei dem ausgedehnten Maximum bei 4508,9, von wo die Intensität nach Violett hin abnimmt. Das Quecksilberbromid hat das am regelmäßigsten gebaute Spektrum; besonders zwischen 4458 und 4750 treten deutliche Linienpaare hervor, die beim Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten einen brauchbaren Stützpunkt boten.

Das Quecksilberjodid zeigt eine zusammenhängende Bande, die mit einem scharf abgegrenzten Maximum bei 4441 beginnt und ganz allmählich an Intensität nach Violett zu abfällt. Die Bandenköpfe sind ziemlich scharf und bilden stellenweise Dublets und Triplets.

Die untersuchten Präparate Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid stammten aus der Fabrik von Merck in Darmstadt. Im folgenden sind die Messungen niedergelegt, wobei die Zahlen die Wellenlängen der Bandenköpfe angeben. Die Abschätzung der Intensität war durch den kontinuierlichen Hintergrund sehr erschwert, da er den Banden ein gleichartiges Aussehen gab; die Banden mit der Intensität 1 sind daher großenteils auf der Mitte gemessen.

Tabelle des $HgCl_2$-Spektrums.

I	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen
1	5853,8		1	5688,1		1	5574,1	
1	31,7		2	82,5		1	72,9	
1	03,8		1	79,2		1	70,9	
1	5796,2		2	70,9		2	67,1	
1	82,0		2	67,9	scharf	2	64,4	scharf
1	80,4		1	62,9		1	58,3	
1	77,0		1	61,5		1	52,5	
1	74,4		1	58,4		1	39,9	
1	66,3		2	53,8		1	38,1	
1	63,6		2	46,3		1	32,5	
1	61,6		1	38,1		1	31,7	
1	54,7		1	33,3		1	30,2	
1	47,4		1	29,2		1	19,3	
1	42,2		1	23,1		1	15,1	scharf
1	40,5		1	14,0		2	11,9	
1	38,8		1	10,9		1	08,5	
1	33,3		1	07,7		2	5497,7	zieml. scharf
1	27,8		1	02,6		2	85,7	
1	11,5		1	5599,5		2	77,5	
1	04,9		2	89,0	scharf	1	57,6	
1	5699,7		1	86,2		1	55,9	

I	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen
1	5445,8		2	5129,7	scharf	1	4863,6	scharf
1	43,1		2	18,1		1	58,9	
1	31,9		2	15,4		1	51,6	
1	29,8		2	14,9		1	44,4	
1	24,3		3	11,5	zieml. scharf	1	41,7	
1	15,5		1	07,3		1	30,3	
2	05,1		1	03,1		2	24,9	zieml. scharf
2	02,1		1	5096,1		1	20,7	
1	5395,2		3	93,6	zieml. scharf	1	16,8	
1	88,9		1	91,5	zieml. scharf	1	11,5	
1	78,8		1	86,8	}	1	09,2	
1	72,4		1	83,9	} scharf	1	04,4	
1	67,8		1	74,7	}	1	00,8	
1	66,9		2	71,3	}	1	4793,9	
1	54,2	scharf	1	70,5		1	89,9	
1	44,2	zieml. scharf	1	64,0		1	85,7	
2	38,8	scharf	1	56,7		1	82,2	
1	32,8		1	52,5		1	72,3	
3	21,0	scharf	1	49,6		1	67,8	
1	12,8		1	47,9	scharf	1	62,1	
2	03,9	} hervortretende	1	27,7		1	58,3	
2	02,8	} Gruppe	1	23,6		1	54,0	
2	00,7	}	1	11,2	zieml. scharf	2	49,0	scharf
2	5295,5	}	1	06,9		1	45,0	
1	88,5		1	03,7		1	41,8	
1	78,0		1	4999,7		1	31,2	
1	75,0		1	97,1		1	29,5	
1	72,3		1	90,7	zieml. schart	1	22,3	scharf
2	71,5	scharf	1	89,1	} scharf	1	18,5	
2	55,0		1	85,4	}	1	13,4	
2	53,8		1	84,0		1	08,6	
3	51,9		1	80,9	zieml. scharf	1	4697,3	
1	51,4		1	70,3	scharf	1	93,0	
3	31,8	scharf	1	68,8		1	80,5	
2	30,1		2	64,6	scharf	2	87,8	scharf
2	27,5		1	62,6		2	73,4	zieml. scharf
1	24,0		1	58,5		1	66,1	
1	19,3		1	56,6		1	60,4	
1	18,2		1	54,7		1	58,5	
1	15,3		1	50,4		1	57,2	zieml. scharf
2	07,4	} scharf	1	47,8		1	47,3	
2	03,8	}	2	44,0		1	42,7	
1	5199,4		1	42,7		2	33,5	
1	96,2		1	29,5		1	29,6	
1	92,1		1	24,7		1	26,7	
2	84,6	scharf	1	21,5		1	24,2	
1	82,2		1	20,8		1	19,0	
1	76,7		1	19,6		1	11,6	
2	75,7		1	11,3		1	07,7	
1	71,2		1	08,2	} scharf	1	03,5	
2	60,4	zieml. scharf	1	02,6	}	1	4598,5	
1	57,2	scharf	1	4889,8		1	96,6	
1	55,2	zieml. scharf	1	86,2		1	93,2	scharf
3	38,4		1	81,0		1	90,7	
3	36,7		1	76,1		1	87,1	
2	31,5		1	71,3		1	82,4	

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	4579,2		1	4429,2		1	4276,5	zieml. scharf
1	73,6		1	25,4		1	69,3	scharf
1	72,0		1	21,8		1	68,2	
1	69,9		1	14,3		2	65,6	
1	67,0		1	11,1		1	63,2	
1	65,4	scharf	1	03,6		1	56,1	
1	59,0		1	00,8		1	46,3	
1	57,6		1	4395,1		1	45,0	
1	54,1		1	93,0		1	37,6	
1	50,8		1	86,8		2	28,8	
1	48,9		1	85,1		1	13,0	
1	44,0		1	83,7		1	07,2	
1	40,4		1	81,6		1	04,5	
1	24,8		1	78,5	scharf	2	00,0	
1	19,7		1	73,6		1	4197,1	
1	18,6		1	70,8		1	84,1	
1	16,4		1	66,4	} zieml. scharf	2	81,0	
1	10,8		1	64,2	}	1	68,3	
1	07,6		1	55,2		1	65,2	zieml. scharf
1	02,3		2	52,7		1	53,5	
1	4496,7		2	43,9		2	50,4	
1	93,6	zieml. scharf	1	34,8		2	41,7	
1	89,1		1	33,2		2	40,1	
2	83,9	zieml. scharf	1	29,6		1	35,5	
1	79,9		1	28,2	} zieml. scharf	1	23,8	
1	73,8		1	09,9	}	2	20,5	
1	65,1		1	06,1		1	08,3	
1	60,6		1	4295,6	scharf	1	05,0	
1	57,7		2	94,3		1	04,2	
1	50,0		1	87,4		1	4094,4	
1	43,8		1	81,9	scharf	1	91,9	
1	35,0		1	77,7		1	74,9	

Tabelle des $HgBr_2$-Spektrums.

I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen	I	λ	Bemerkungen
1	5089,8		1	5029,5		2	4974,4	
1	87,7		2	25,7		2	72,2	
1	86,4		2	23,4	scharf	2	69,4	
1	74,1		2	20,0		2	57,7	
2	71,5		1	17,4	zieml. scharf	1	53,2	zieml. scharf
1	67,4		2	14,2	scharf	1	44,9	
1	60,3		1	07,5		1	40,4	
2	53,8		2	04,0		1	33,6	
2	49,9	zieml. scharf	2	4997,1	zieml. scharf	1	26,6	
1	45,0	scharf	2	92,8		1	20,8	
2	41,6		2	90,3		1	10,2	} scharf
2	39,3		2	85,3		1	01,5	}
2	37,6		1	82,1		2	4889,9	zieml. scharf
2	35,9		2	76,6		2	88,0	

I	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen
2	4878,0		2	4623,1		1	4367,0	
2	76,0	scharf	1	18,3		2	64,2	
1	72,0		2	10,2	scharf	1	58,2	
2	64,9		1	04,6		1	55,3	scharf
2	63,6		1	01,9		2	53,8	
3	49,0	scharf	2	4599,3		2	41,7	
1	43,0		1	97,0		2	35,0	
1	41,1		2	92,4		1	29,2	
1	39,9		2	87,0		2	26,6	}
3	34,5		2	85,1		1	21,1	} scharf
1	31,6		1	77,7		2	10,9	}
1	27,6	zieml. scharf	1	76,0	zieml. scharf	2	4298,1	
1	24,4		2	73,5		1	88,7	
1	21,4		1	71,2		1	79,8	
1	20,0		1	66,9		2	76,4	
2	19,5	scharf	1	62,5		1	63,6	
1	13,6		2	59,5		2	56,2	scharf
1	10,1		1	56,4		2	49,8	zieml. scharf
1	08,7		1	53,5		2	42,1	
1	05,2		1	50,9		1	33,0	
1	02,0		2	48,3	scharf	1	29,9	
1	4790,5		2	45,7		1	25,7	
1	88,8		1	41,8		1	19,6	
1	83,6		2	39,0		1	14,1	
3	75,2		2	34,3	scharf	1	09,8	
1	68,5		1	31,5		2	02,7	zieml. scharf
3	61,9	scharf	1	22,8		1	00,2	
1	47,8		1	20,3		1	4191,3	
2	44,5		2	11,5		2	88,8	
2	35,4	} scharf	2	08,9		1	80,5	
4	33,2	}	2	4498,8		2	77,6	
1	28,9		2	96,0	scharf	1	75,5	scharf
1	26,1		1	90,7		1	72,5	
3	20,0	zieml. scharf	2	85,1	scharf	1	70,6	
1	16,0		2	82,2		1	68,4	
1	13,2		1	77,9		1	64,3	
2	05,2	} scharf	2	71,1	scharf	2	58,9	
1	02,0	}	1	61,0		1	54,1	
1	4698,9		1	58,0		2	50,2	
1	92,4		1	47,2		1	43,3	
1	91,0		2	36,4	zieml. scharf	1	35,8	
2	78,3		2	27,2		1	33,5	
2	64,8		2	23,8		1	29,5	
2	51,9	scharf	1	14,4		1	22,2	
1	50,3		1	12,8		1	15,4	
2	47,5		1	10,1		1	00,0	
1	45,0		1	00,7		1	4092,8	
1	39,8	scharf	1	4392,5		1	86,2	
2	37,7		1	89,0		1	74,7	
1	31,0		2	78,7	} scharf			
2	25,6	scharf	2	73,8	}			

Tabelle des HgJ_2-Spektrums.

I	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen	*I*	λ	Bemerkungen
2	4488,7		3	4251,8	} scharf	2	4052,3	
2	77,3		1	49,5		2	43,9	
2	73,4		1	45,3		1	41,5	scharf
1	70,8		2	41,5		2	36,8	
1	67,5		1	38,4		1	33,4	zieml. scharf
1	64,3		1	33,4		2	27,7	
1	62,4		1	31,0		1	22,9	
1	59,8		1	26,5		1	17,1	
3	56,2	}	2	14,4	scharf	1	10,8	
2	49,3		2	04,1		2	04,4	
2	47,8	Maximum mit	1	01,1	zieml. scharf	1	01,3	
2	41,0	starker	1	4197,9		1	3994,7	scharf
2	30,1	Verbreiterung	1	95,6		2	84,4	
3	23,9		2	93,5		2	75,2	
3	12,9		1	89,2		1	69,3	zieml. scharf
1	09,0		1	86,2		1	53,4	
1	03,2	zieml. scharf	1	82,3	scharf	1	43,7	
1	00,8		2	77,6		1	40,5	
2	4396,0		1	74,8		1	37,2	
2	92,7	} scharf	1	69,2		1	34,0	
1	82,4		1	63,6		1	28,0	
1	64,6		2	59,5		1	22,5	
1	61,2		1	57,3	zieml. scharf	1	02,7	
1	56,4	scharf	1	54,3		1	3898,4	
2	52,4		2	50,3		1	88,6	
2	50,8		1	49,0		1	83,3	
2	40,8	} scharf	1	46,2		1	78,6	
2	39,4		2	44,7		1	68,5	
1	35,3	zieml. scharf	2	39,5		1	59,8	
2	30,4		1	32,9		1	52,3	
2	27,5		2	29,1		1	44,8	
2	22,1	} scharf	1	26,2		1	30,6	
2	20,8		1	21,8		1	22,8	
1	15,5		1	17,9		1	15,9	
2	10,2	} scharf	1	12,1		1	07,4	
1	07,7		1	07,3		1	00,3	
1	02,3		1	05,0		1	3787,1	
2	4299,2		2	4097,7	scharf	1	80,5	
1	95,9	scharf	1	93,7		1	73,5	
1	91,0		1	89,7	scharf	1	65,6	
1	88,9		1	86,8		1	46,9	
2	81,5	zieml. scharf	1	83,3	zieml. scharf	1	31,0	
1	77,0		1	80,6		1	23,1	
2	71,5	}	1	72,3		1	16,9	
1	68,7		1	66,9		1	04,2	
2	62,5	scharf	1	63,4		1	3697,4	
2	60,4		1	60,1		1	90,0	
2	56,9		1	54,1				

Über Beziehungen zwischen verwandten Verbindungsspektren sind bisher nur Arbeiten von Mitscherlich,[6]) Lecoq[7]) und Wiedemann[8]) veröffentlicht worden. Mitscherlich[6]) fand Ähnlichkeiten

zwischen den Spektren des Bariumchlorid, -bromid und -jodid und eine Verschiebung nach längeren Wellen mit steigendem Molekulargewichte. Weitere hypothetische Bestimmungen von Lecoq[7]) sind ohne wissenschaftliche Bedeutung. Zu erwähnen ist die Arbeit von Wiedemann.[8]) Er untersucht darin die Haloidverbindungen des Calciums, Strontiums und Baryums. Aus den beigegebenen Photographien ergibt sich, daß die Banden mit steigendem Molekulargewichte in jeder Gruppe nach Rot rücken.

Betrachtet man nun daraufhin die Spektra der Haloidverbindungen des Quecksilbers, so ist zunächst zu konstatieren, daß alle drei kompliziert gebaute und diffuse Bandenspektra sind. Sieht man weiter nach dem Verhältnis ihrer Lage zum Molekulargewichte, so findet man den direkten Gegensatz zu den früheren Resultaten. Es reicht nämlich der Bandenkomplex des

$HgCl_2$ von 4075—5854 A.E.
$HgBr_2$ von 4075—5090 A.E.
HgJ_2 von 3690—4489 A.E.

Die Zahlen zeigen, daß die Bandenkomplexe der Haloidverbindungen des Quecksilbers mit steigendem Molekulargewichte nach kürzeren Wellen rücken.

In den nun folgenden Gesetzmäßigkeiten habe ich mit „*a*" die Banden angezeichnet, die so schwach waren, daß sie nicht gemessen werden konnten, z. T. auch wegen des kontinuierlichen Hindergrundes nicht einmal andeutungsweise zu finden waren. Ich habe daher diese Werte aus denen der benachbarten offenbar zusammengehörigen Banden abgeschätzt, um die Lücke zu überbrücken und habe so anscheinend richtige Serien aufstellen können.

Serie A in $HgCl_2$.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2	λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
5803,8	1723,0	18,5		5171,2	1933,8	20,1	−0,7
5742,2	41,5	18,3	−0,2	18,1	53,9	20,8	+0,7
5682,5	59,8	17,6	−0,7	5064,0	74,7	20,8	0
23,1	78,4	17,9	+0,3	11,2	95,5	21,2	+0,4
5567,1	96,3	19,1	+1,2	4958,5	2016,7	19,4	−1,8
08,5	1815,4	18,8	−0,3	11,3	36,1	20,0	+0,6
a 5451,9	34,2	19,3	+0,5	4863,6	56,1	20,0	0
5395,2	53,5	19,6	+0,3	16,8	76,1	19,3	−0,7
38,8	73,1	19,7	+0,1	4772,3	95,4	19,0	−0,3
a 5283,2	92,8	20,2	+0,5	29,5	2114,4	18,8	−0,2
27,5	1913,0	20,8	+0,6	4687,8	33,2	18,6	−0,2

Serie A in $HgCl_2$ (Fortsetzung).

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2	λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
4647,3	2151,8	18 5	−0,1	*a* 4363,1	2292,0	15,8	+0,2
07,7	70,3	17,9	−0,6	33,2	2307,8	14,5	−1,3
4569,9	88,2	17,7	−0,2	06,1	22,3	15,4	+0,9
a 33,3	2205,9	18,0	+0,3	4277,7	37,7	13,6	−1,8
4496,7	23,9	18,0	0	*a* 53,0	51,3	13,4	−0,2
60,6	41,9	17,8	−0,2	28,8	64,7	13,7	+0,3
25,4	59,7	16,7	−1,1	04,5	78,4	13,4	−0,3
4393,0	76,4	15,6	−1,1	4181,0	91,8		

Serie B in $HgCl_2$.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2	λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
5679,2	1760,8	17,6		4713,4	2121,6	18,2	−0,1
23,1	78,4	17,9	+0,3	4673,4	39,8	18,4	+0,2
5567,1	96,3	18,0	+0,1	33,5	58,2	18,9	+0,5
11,9	1814,3	18,0	0	4593,2	77,1	18,7	−0,2
5457,6	32,3	17,8	−0,2	54,1	95,8	18,3	−0,4
05,1	50,1	17,6	−0,2	16,4	2214,1	18,1	−0,2
5354,2	67,7	17,7	+0,1	4479,9	32,2	17,3	−0,8
03,9	85,4	18,0	+0,3	*a* 45,5	49,5	17,5	+0,2
5253,8	1903,4	18,3	+0,3	11,1	67,0	16,9	−0,6
03,8	21,7	17,9	−0,4	4378,5	83,9	18,2	+1,3
5155,2	39,6	18,4	+0,5	43,9	2302,1	18,1	−0,1
07,3	58,0	18,6	+0,2	09,9	20,2	17,5	−,06
a 5059,2	76,6	18,9	+0,3	4277,7	37,7	17,3	−,02
11,2	95,5	18,8	−0,1	46,3	55,0	18,6	+1,3
4964,6	2014,3	18,4	−0,4	13,0	73,6	16,4	−2,2
19,6	32,7	18,1	−,03	4184,1	90,0	17,6	+1,2
4876,1	50,8	17,5	−0,6	53,5	2407,6	17,4	−0,2
a 35,0	68,3	17,7	+0,2	23,8	25,0	17,4	0
4793,9	86,0	17,3	−0,4	4094,4	42,4		
54,0	2103,3	18,3	+1,0				

Bei Messungen an Spektren größerer Dispersion würden diese Gesetzmäßigkeiten jedenfalls viel klarer zutage treten.

Die Serie A zeigt wieder, daß das Deslandressche Gesetz, nach welchem die Schwingungszahlen der aufeinanderfolgenden Banden einer Serie eine arithmetische Reihe bilden sollen, die Struktur der Serie nicht bestimmt. Das wird sofort klar, wenn man die Differenzen z. B. jedesmal der vierten Banden bildet:

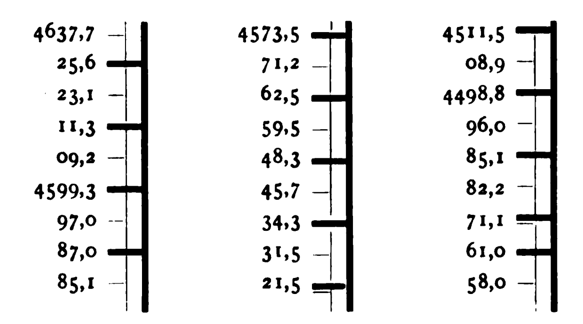
54,1 61,3 70,5 72,7 77,1 81,4 81,9 77,4 73,9.

Die Differenzen wachsen zuerst schnell, dann langsamer, um von einer gewissen Stelle an abzunehmen. Es zeigt sich also auch

hier wieder, daß das Deslandressche Gesetz nur eine Annäherung an die wirkliche Struktur einer Bandengruppe darstellt.

Bei der Aufstellung von Serien für das Quecksilberbromid ergaben sich verschiedene Möglichkeiten.

Um das zu zeigen, seien die stärksten Banden von 4637—4458 angegeben:



Zuerst schien es, als müßten die Banden in der angedeuteten Weise zusammengefaßt werden, so daß immer zwei zusammenliegende Banden ein Dublet bilden. Aus den Differenzen bei den Serien für Quecksilberchlorid und -jodid glaubte ich jedoch schließen zu müssen, daß die Banden überschichtig zusammenzufassen sind, so daß die Differenzen sich den erstgenannten anpassen. Ich habe dann die folgenden Serien aufstellen können.

Serie A in $HgBr_2$.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2	λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
5067,4	1973,4	12,3		4650,3	2150,4	12,7	−0,2
35,9	85,7	12,7	+0,4	23,1	63,1	12,2	−0,5
04,0	98,4	12,8	+0,1	4597,0	75,3	12,3	+0,1
4972,2	2011,2	12,9	+0,1	71,2	87,6	12,3	0
40,4	24,1	12,5	−0,4	45,7	99,9	12,3	0
10,2	36,6	12,8	+0,3	20,3	2212,2	12,0	−0,3
a 4879,6	49,4	12,9	+0,1	4496,0	24,2	12,4	+0,4
49,0	62,3	12,4	−0,5	71,1	36,6	12,0	−0,4
20,0	74,7	12,8	+0,4	47,2	48,6	11,9	−0,1
4790,5	87,5	12,5	−0,3	23,8	60,5	11,9	0
61,9	2100,0	12,7	+0,2	00,7	72,4	11,4	−0,5
33,2	12,7	12,6	−0,1	4378,7	83,8	10,7	−0,7
05,2	25,3	12,2	−0,4	58,2	94,5		
4678,3	37,5	12,9	+0,7				

Serie B in $HgBr_2$.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2	λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
5023,4	1990,7	16,5		4496,0	2224,2	17,5	+0,1
4982,1	2007,2	16,9	−0,4	61,0	41,7	17,1	−0,4
40,4	24,1	16,1	−0,8	27,2	58,8	17,8	+0,7
01,5	40,2	15,3	−0,8	4392,5	76,6	17,4	−0,4
4864,9	55,5	15,9	+0,6	*a* 59,2	94,0	17,3	−0,1
27,6	71,4	16,1	+0,2	26,6	2311,3	17,1	−0,2
4790,5	87,5	16,4	+0,3	*a* 4294,8	28,4	17,0	−0,1
a 53,2	2103,9	16,5	+0,1	63,6	45,4	17,0	0
16,0	20,4	17,1	+0,6	33,0	62,4	17,0	0
4678,3	37,5	17,8	+0,7	02,7	79,4	17,2	+0,2
39,8	55,3	16,4	−1,4	4172,5	96,6	16,9	−0,3
04,6	71,7	18,0	+1,6	43,3	2413,5	16,4	−0,5
4566,9	89,7	17,1	−0,9	15,4	29,9		
31,5	2206,8	17,4	+0,3				

Serie C in $HgBr_2$.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
5014,2	1994,3	19,1	
4966,8	2013,4	18,8	−0,3
20,8	32,2	18,7	−0,1
4876,0	50,9	18,8	+0,1
31,6	69,7	18,5	−0,3
4788,6	88,2	18,6	+0,1
46,5	2106,8	18,5	−0,1
05,2	25,3	18,4	−0,1
4664,8	43,7	18,2	−0,2
25,6	61,9	18,2	0
4587,0	80,1	18,5	+0,3
48,3	98,6	18,0	−0,5
11,5	2216,6		

Die erhaltenen Serien berechtigen zu der Annahme, daß eine größere Dispersion die Gesetzmäßigkeiten ganz einwandfrei dartun würde.

Es folgen nun die für das Quecksilberjodid gefundenen Serien.

Serie A in HgJ_2.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2	λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
4400,8	2272,3	26,1		4089,7	2445,2	22,5	−0,9
4350,8	98,4	25,9	−0,2	52,3	67,7	21,7	−0,8
02,3	2324,3	24,8	−1,1	17,1	89,4	20,4	−1,3
4256,9	49,1	24,9	+0,1	3984,4	2509,8	19,7	−0,7
a 12,3	74,0	24,5	−0,4	53,4	29,5	19,9	+0,2
4169,2	98,5	23,3	−1,2	22,5	49,4		
29,1	2421,8	23,4	+0,1				

Serie B in HgJ_2.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
4464,3	2240,0	32,3	
00,8	72,3	32,2	−0,1
4339,4	2304,5	31,1	−1,1
4281,5	35,6	30,4	−0,7
26,5	66,0	29,3	−1,1
4174,8	95,3	28,2	−1,1
26,2	2423,5	27,1	−1,1
4080,6	50,6	26,6	−0,5
36,8	77,2	26,1	−0,5
3994,7	2503,3	26,2	+0,1
53,4	29,5		

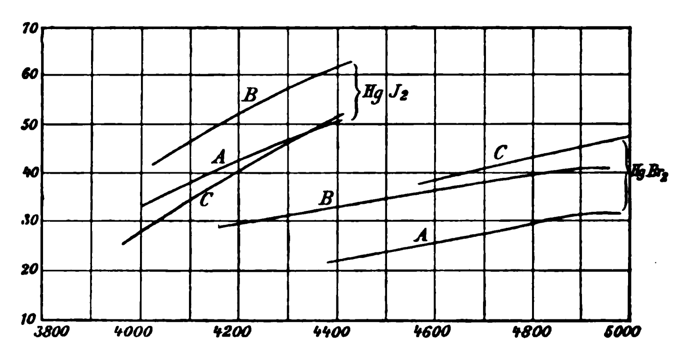


Fig. 2.

Serie C in HgJ_2.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2
4430,1	2257,3	27,5	
a 4376,7	84,8	26,0	−1,5
27,5	2310,8	24,8	−1,2
4281,5	35,6	23,8	−1,0
38,4	59,4	22,7	−1,1
4197,9	82,1	22,0	−0,7
59,5	2404,1	22,0	0
21,8	26,1	20,8	−1,2
4086,8	46,9	19,7	−1,1
54,1	66,6	19,2	−0,5
22,9	85,8	17,5	−1,7
3994,7	2503,3	16,0	−1,5
69,3	19,3	16,4	+0,4
43,7	35,7		

Das Quecksilberjodid zeigt die schärfsten und am regelmäßigsten gebauten Banden; dies kommt auch in den verhältnismäßig gut stimmenden, stark abfallenden ersten Differenzen zum Ausdruck.

Es wäre nun sehr wünschenswert gewesen, die Kanten der Serie zu bestimmen, um auf diese Weise weitere Aufschlüsse über die Beziehung zwischen diesen verwandten Verbindungsspektren zu erhalten. Ich habe dies zunächst auf graphischem Wege versucht; die Kurven sind in den Figuren 2 und 3 wiedergegeben.

Als Abszissen sind die Wellenlängen der Banden einer Serie und als Ordinaten ihre Abstände voneinander in 10 bezw. 15 facher Überhöhung aufgetragen.

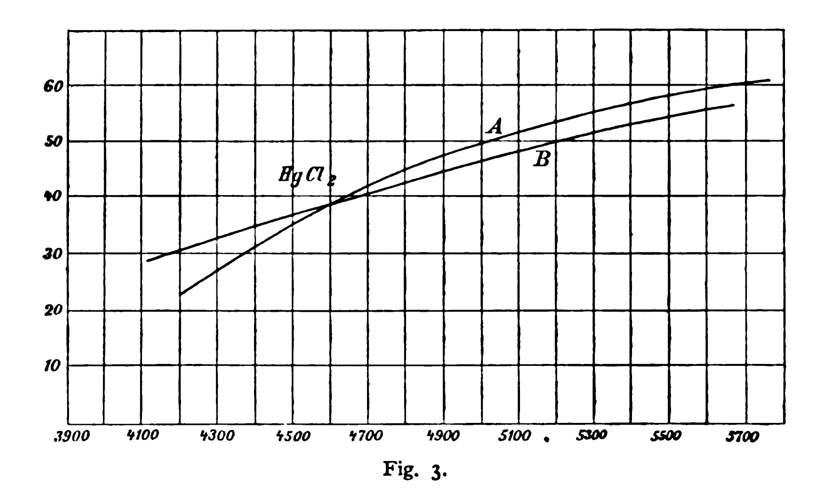


Fig. 3.

Die so erhaltenen Kurven gestatten aber leider keine einigermaßen berechtigt erscheinenden Kanten zu bestimmen, weil die vorliegenden Werte der Serien schon weit vor der zu erwartenden Kante aufhören und die verhältnismäßig kleinen Stücke keinen Schluß auf den Verlauf der ganzen Kurven gestatten.

Ein Versuch, mit der Deslandresschen Formel zum Ziele zu gelangen, ergab bei der probeweise mehrere Male für eine Serie berechneten Kante immer sehr divergierende Werte, wenn ich von anderen Banden ausging. Es zeigte sich wieder, daß die Deslandressche Formel auch keine angenäherten Werte für die Kanten zu berechnen gestattet, wenn die Genauigkeit der berechneten Zahlen eine gewisse Fehlergrenze überschreitet. Ich habe daher auf die Hoffnung verzichten müssen, aus einer Lagebestimmung der

Kanten weitere wünschenswerte Aufschlüsse über die Struktur der verwandten Verbindungsspektren herleiten zu können.

Zum Schlusse möchte ich die Resultate der vorliegenden Arbeit folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Spektra der Verbindungen Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid sind anscheinend analog gebaute Bandenspektra.
2. Die Bandenkomplexe dieser Verbindungen rücken mit steigendem Molekulargewichte nach kürzeren Wellen.
3. Das Deslandressche erste Gesetz ist für die Banden der Haloidverbindungen des Quecksilbers ungenau, während die Thielesche Annahme, daß die Abstände der aufeinanderfolgenden Banden einer Serie nur bis zu einer bestimmten Grenze wachsen, um dann wieder abnehmend zu den Kanten zu verlaufen, sich zu bestätigen scheint.

Zum Schlusse erledige ich mich gerne der angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Kayser nochmals für die Anregung zu dieser Arbeit und sein liebenswürdiges und förderndes Interesse bei ihrer Ausführung meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) B. O. Peirce, Wied. Ann. **6.** p. 597. 1879.

2) A. C. Jones, Wied. Ann. **62.** p. 30. 1897.

3) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. I., Kap. V.

4) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum, Ann. d. Phys. Bd. **III.** 4. Folge.

5) H. A. Rowland, A premiliminary table of solarspektrum wawelengths. Chicago 1896.

6) A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** p. 459—488. 1864.

7) Lecoq de Boisbaudran, Sur la constitution des spektres lumineux. C. R. **70.** p. 974—977. 1890.

8) Eilhard Wiedemann, Festschrift für L. Boltzmann. Leipzig 1904. p. 826—831.

(Eingegangen am 15. November 1906.)



Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen sowie des Baryum-Fluorids.

Von Joseph Rösch.

Von Fabry erschien im Astrophysical Journal 21. 1905 eine Arbeit über die Banden im Spektrum der Erdalkalimetalle. Kurze Zeit vorher hatte ich auf Anregung von Herrn Prof. Kayser in Bonn dasselbe Thema zu bearbeiten angefangen. Vorliegende Arbeit ist im physikalischen Institut der Universität Bonn mit Hilfe eines Rowlandschen Konkavgitters von 6,5 m Krümmungsradius und 800 Linien pro Millimeter ausgeführt. Fabry untersucht die Banden in einem Spektroskop von großer Dispersion und mißt sie ohne Zuhilfenahme der Photographie direkt durch Beobachtung mit dem Auge. Dies ist gegenüber meinen Messungen nach Photographien ein Nachteil, wie ich denn auch durch Vergleichung gefunden habe, daß seine Werte höchstens auf einige Zehntel einer A.E. genau sind. Eine direkte Vergleichung seiner Werte mit den meinigen ist aber deshalb nicht möglich, weil er seine Wellenlängen aufs Vakuum reduziert hat, während ich diese Reduktion weggelassen habe, weil sie auf das Resultat doch keinen wesentlichen Einfluß ausübt. Fabry prüft nun das Deslandressche Gesetz für die Verteilung der Köpfe in einer Serie: $N = A - B(m + C)^2$, wobei er dasselbe modifiziert, indem er B in die Klammer bringt, also schreibt: $N = A - (Bm + C)^2$, eine Form, die ich ebenfalls verwendet habe. Er „findet es bestätigt mit einer Genauigkeit, die der der Messungen gleichkommt". Sein Zahlenmaterial bestätigt dies auch, wenn man von einigen Zehnteln, um welche die berechneten Werte bald über, bald unter den gemessenen liegen, absieht. Fabry gibt nun nicht an, in welcher Weise er die Konstanten der Gleichung berechnet hat. Die Art und Weise der Berechnung ist aber von großem Einfluß auf das Resultat. Wendet man bei der Berechnung der Konstanten der Deslandresschen Gleichung das Verfahren an, welches ich gewählt habe, indem man drei Linien zur Berechnung heranzieht, so wird die Formel ein Stück der Bande ganz genau darstellen, gegen den Schluß werden sich Abweichungen ergeben. Berechnet man dagegen die Konstanten unter Benutzung sämtlicher Linien der Serie, so erhält man kein Stück der Bande mehr ganz genau. Es verteilen sich jetzt die Abweichungen auf

die ganze Serie, aber in der Art, daß sie an einer Stelle verschwinden und vor und hinter diesem Minimum entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, daß sich also in den Werten der Abweichungen ein Gang zeigt, der beweist, daß die Deslandressche Gleichung nicht streng gültig ist. Beide Methoden der Berechnung sind statthaft; ich habe aber die erste gewählt, weil sie deutlicher entscheiden läßt, ob und wie weit die Gleichung streng richtig ist. Auch bei den aufs Vakuum reduzierten Fabryschen Serien zeigen sich dieselben Abweichungen wie bei den meinigen, wenn man mit seinen eigenen Werten die Konstanten der Gleichung und die Schwingungszahlen der Serie berechnet. In folgender Tabelle stehen in den beiden linken Spalten die Messungen und Berechnungen Fabrys für die Serie A, vom Calcium. Die dritte Reihe habe ich berechnet mit Konstanten, die ich aus den Werten Fabrys, und zwar aus der 0., 5. und 7. Linie (scharfen Köpfen) erhalten habe. Die Konstanten haben die Werte: $A = 20711,5$; $B = 0,34$; $C = 35,82$.

Bildet man bei Fabrys Messungen die Differenzen der aufeinanderfolgenden Werte einer Serie, so sieht man aus dem Verhalten der zweiten Differenzen, die fast fortwährend ihr Vorzeichen wechseln, während sie in Wirklichkeit konstant sein sollen, daß seine Messungen jedenfalls nicht so genau sind wie die meinigen.

(Nach Fabry ist $A = 20458,9$; $B = 0,37$; $C = 32,10$.)

m	*N* gemessen	berechnet	
0	19428,5	428,5	428,5
1	403,7	404,0	404,0
2	379,8	379,5	379,3
3	354,4	354,5	354,4
4	329,4	329,3	329,2
5	303,7	303,7	303,8
6	278,0	277,9	278,2
7	252,1	251,9	252,3
8	225,6	225,4	226,2
9	198,6	198,9	199,9
10	172,0	171,9	173,3
11	144,5	144,5	146,6
12	117,5	117,1	119,5
13	089,0	089,3	092,3
14	060,4	060,3	064,8
15	032,2	032,8	037,1

Ich gebe in der folgenden Tabelle die ersten und zweiten Differenzen der Serie A_2 von Calcium. Links stehen die Differenzen nach Fabry, rechts nach mir.

24,8 − 0,7	24,2 + 0,3
24,1 + 0,8	24,5 + 0,4
24,9 − 0,2	24,9 + 0,3
24,7 + 1,3	25,2 + 0,2
26,0 − 0,8	25,4 + 0,5
25,2 + 1,4	25,9 + 0,1
26,6 − 0,7	26,0 + 0,4
25,9 + 0,7	26 4 + 0.3
26,6 + 0,1	26,7 + 0,2
26,7 + 1,2	26,9 + 0,2
27,9 − 1,3	27,1 + 0,4
26,6 + 3,0	27,5 + 0,3
29,6 − 1,8	27,8 + 0,2
27,8 − 0,1	28,0 + 0,4
27,7	28,4

Wäre das Deslandressche Gesetz richtig, so müßte es doch demnach bei mir viel eher stimmen als bei Fabry; aber es ist eben nicht gültig. Ferner sollen nach Fabry die Werte der Konstanten C für entsprechende Serien von Calcium und Strontium gleich sein, was nach seinen Werten in der Tat der Fall ist. Aber diese Werte sind nicht sicher, wie sich ja soeben bei den Berechnungen schon ein anderer Wert der Konstanten C für A_1 von Calcium ergeben hat. Bei meinen Werten hat sich überhaupt keine Gleichheit gezeigt.

Nach diesen Vorbemerkungen kann ich jetzt auf meine Untersuchungen eingehen. Ich gebe zunächst eine Beschreibung der gemessenen Spektren. Die Banden dieser Spektren zerfallen in zwei große Gruppen: solche, die nach rot, und solche, die nach violett abschattiert sind. Es ist nun bei Calcium und Strontium so, daß die mit A und B bezeichneten Serien nach rot, die anderen nach violett abschattiert sind. Das glänzendste Spektrum liefert Calciumfluorid (gelbe Effektkohle). Die Serien beginnen bei 5145 und erstrecken sich bis ins Rot. Die erste Serie bei 5145 ist ziemlich schwach. Sie setzt nicht mit dem hellsten Kopfe ein, sondern erreicht ihre höchste Intensität erst bei dem 4. bis 5., um dann allmählich wieder schwächer zu werden. Die Köpfe sind durchweg ziemlich scharf. Die bei der Messung erreichte Genauigkeit beträgt 0,002 A.E. Es liegen zwei Serien aufeinander, von denen die zweite etwas nach längeren Wellen gerückt ist, so daß die mit gleichen Indizes in der Deslandresschen Gleichung versehenen Köpfe Paare bilden. Der Abstand zwischen je zwei solchen Köpfen wird mit zunehmender Wellenlänge kleiner. Solche miteinander in Beziehung stehende Serien werden mit gleichen Buchstaben bezeichnet und durch Indizes unterschieden, und zwar erhalten sie, wenn ihre

Glieder sich gleichweit verfolgen lassen und gleiche Intensität besitzen, als Indizes Zahlen, wenn dies aber nicht der Fall ist, Striche. Die eben besprochenen Serien sind also mit A_1 und A_2 zu bezeichnen. Bei 5291 beginnt die starke grüne Calciumbande, die eklatanteste von allen. Jede Spur von Calcium in der Kohle bringt sie hervor. Sie ist analog der ersten gebaut und daher mit B_1 B_2 zu bezeichnen. Trotz der gewaltigen Dispersion des benutzten Gitters gelang mir die Auflösung nur teilweise, obwohl ich in der zweiten Ordnung photographieren konnte. Serien von Linien habe ich indessen nicht herausfinden können, da an dieser Stelle bereits soviele Serien übereinander fielen, daß es nicht mehr möglich war, ein einigermaßen klares Bild zu erhalten. Bei allen anderen Banden war eine Auflösung überhaupt nicht zu hoffen. Die Köpfe der Serien B_1 B_2 sind im Anfang ziemlich scharf, werden aber bald sehr unscharf, ja ganz unmeßbar. Bei 5445 beginnen zwei weitere Serien, die Fabry gar nicht erwähnt, die aber doch stark hervortreten. Meßbar ist nur die erste Kante, alles andere ist vollständig diffus. Im übrigen sind die beiden Serien den vier vorhergehenden ganz analog gebaut. In diesen drei Gruppen findet also ein Übergang von scharfen zu diffusen Serien statt. Damit ist eine Gruppe von Banden erledigt. Bei dieser Gruppe also sind die Serien nach Rot abschattiert. Der Abstand aufeinanderfolgender Linien, von der ersten angefangen, nimmt fortwährend zu, während die Intensitäten abnehmen. Diese Serien verhalten sich demnach genau so wie die Linien einer Bande. Es folgen die Serien C, D und E, die nach Violett abschattiert sind. Die Serie C besitzt eine von dem Baue der übrigen Serien etwas abweichende Struktur. Während bei letzteren der Abstand der Kanten voneinander groß ist und im ganzen Verlauf auch bleibt, wodurch die Konstante C einen großen Wert erhält, ist der Abstand der Kanten bei ersterer schon im Anfang klein und nimmt noch immer weiter ab, fast bis zur Null. Infolgedessen ist die Konstante C verhältnismäßig klein, weshalb bei dieser Serie die Deslandressche Gleichung gültig ist. Leider kommt eine ähnlich gebaute Serie bei allen drei Spektren nicht mehr vor, so daß es mir nicht möglich war, weiter zu verfolgen, wie die Gültigkeit der Gleichung vom Werte C abhängt. Die Serie D ist bei Fabry nicht vorhanden, obwohl sie sehr scharf, wenn auch etwas lichtschwach ist. Die Serien E zeigen zwar auch wie C die Eigenschaft, daß die Konstante C klein ist, aber sie sind so kurz, daß sie für Untersuchungen auf Gültigkeit unbrauchbar sind. Die weiter nach Rot liegenden Banden wirkten

nicht mehr auf die photographische Platte. Allein da sie so linienarm sind, daß sie doch für oder gegen die Gültigkeit eines Gesetzes nichts mehr beweisen, so habe ich geglaubt, mir die Arbeit einer Sensibilisierung ersparen zu können. Diese zuletzt betrachteten Banden sind alle nach Violett abschattiert. Die Abstände der aufeinanderfolgenden Kanten nehmen mit wachsender Ordnungszahl ab, ebenso die Intensitäten.

Das Spektrum von Strontiumfluorid weist gegenüber Calcium große Ähnlichkeiten, aber auch gewisse Unterschiede auf. Beide besitzen, wie ich mit Hilfe eines kleinen Rowlandschen Konkavgitters von 1 m Krümmungsradius feststellte, im Ultravioletten keine Banden. Die Serien von Strontium beginnen bei der Wellenlänge 5629 und erstrecken sich ebenfalls bis ins Rot. Diejenigen von ihnen, die man mit solchen von Calcium vergleichen kann, werden mit gleichen Buchstaben bezeichnet. Die beiden ersten Serien beginnen gleichzeitig. Ihre Lichtstärke ist größer als bei A_1 A_2 von Calcium. Auffallend ist ihre große Ausdehnung. Messen konnte ich bei der ersten 29, bei der zweiten 30 Köpfe, während sie sich mit dem Auge noch etwas weiter verfolgen lassen. Die Abstände der mit gleichen Indizes versehenen Köpfe nehmen aber mit wachsenden Ordnungszahlen im Gegensatz zu A_1 A_2 von Calcium zu. Trotzdem habe ich kein Bedenken getragen, die Serien mit A_1 A_2 zu bezeichnen. Anders aber liegt die Sache bei den nun folgenden Serien. Wohl habe ich zu ihrer Bezeichnung den Buchstaben B gewählt, weil sie doch in einer gewissen Beziehung zu B von Calcium zu stehen scheinen. Allein da sie weder gleichzeitig einsetzen, noch von gleicher Intensität sind, auch die eine sich ungefähr dreimal soweit mit dem Auge verfolgen läßt als die andere, so sind sie mit B B′ zu bezeichnen. Streng genommen stellen sie ein Analogon zu B_1 B_2 von Calcium nicht dar. Für die Serien C und D von Calcium finden sich bei Strontium keine Analogien. Die Serien E endlich sind bei Strontium etwas lichtschwach und auch weiter nach Rot gerückt, so daß ich auf der photographischen Platte keine Spur erhielt. Sie haben indes wegen ihrer Kürze keine Bedeutung.

Baryumfluorid zeigt seine Banden wieder im Grünen. Sie beginnen bei der Wellenlänge 4941 und enden bei 5142. Ich habe sie nach ihrer Aufeinanderfolge, von kurzen Wellen angefangen, mit den Buchstaben A, B usw. bezeichnet, ohne daß diese in irgend welcher Beziehung zu den gleichbezeichneten bei den anderen Fluoriden stehen sollen. Die Serien C C′ zeigen im Bau auffallende

Ähnlichkeiten mit B B' von Strontium. Die Banden sind nach Rot abschattiert, nach Rot hin nehmen aber auch die Abstände aufeinanderfolgender Kanten ab, so daß die Konstante A der Gleichung einen kleineren Wert erhalten muß als die Schwingungszahl der ersten Kante ist. Daher nimmt die Deslandressche Gleichung die Form an: $N = A + (Bm + C)^2$. Damit sind die Haupteigentümlichkeiten dieser Bandenspektra erledigt. Mein gesamtes Zahlenmaterial ist am Schlusse dieser Arbeit veröffentlicht.

Ich möchte jetzt noch einmal kurz auf den Bau einer Bande und ihren Vergleich mit einer Serie von Köpfen eingehen, um gewisse Merkwürdigkeiten in der Struktur der letzteren zu erklären. Wir erinnern uns, daß man eine Serie von Köpfen auffassen kann als Rest einer Bande, von der der Kopf und eine gewisse Anzahl von Linien ausgelöscht ist. A bedeutete in der Gleichung die Schwingungszahl dieses verschwundenen Kopfes. Der Vergleich aber fordert, daß in einer Serie von Köpfen die Abstände aufeinanderfolgender Kanten beständig wachsen, während die Intensitäten abnehmen. Das ist nun der Fall bei den Serien A und B von Calcium und Strontium. Betrachtet man die übrigen Serien, so findet man, daß der Vergleich mit den Linien einer Bande zum mindesten sehr schlecht, wenn nicht ganz widersinnig ist. Denn es ist keine Bande bekannt, in der die Abstände aufeinanderfolgender Linien mit den Intensitäten abnehmen. Dieser Widerspruch aber löst sich leicht, wenn wir statt der Deslandresschen die Thielesche Auffassung von der Struktur einer Bande anwenden. Ich kann auf letztere nur kurz eingehen. Nach Thiele[1]) erreicht der Abstand aufeinanderfolgender Linien einer Bande einmal ein Maximum, um dann allmählich wieder abzunehmen, so daß die Bande auch nach dieser Seite hin in eine einzige Linie ausläuft. Diese bezeichnet Thiele als „Schwanz“ der Bande. Seine Theorie ist klar bestätigt worden durch Messungen von Kayser und Runge an der Cyanbade 3883, von King[2]), dann im hiesigen Institut von J. Leinen[3]) und namentlich von Jungbluth[4]). Wenden wir diese Auffassung auf die Serien von Calcium und Strontium mit Ausnahme von A und B, und auf Baryum an, so ergibt sich, daß bei diesen soviele vorhergehende Linien ausgelöscht sind, daß das Maximum des Abstandes schon überschritten ist und die Serie sich ihrem Ende nähert. In diesen Fällen stellt also die Konstante A nicht die Schwingungszahl des Kopfes, sondern des Schwanzes dar. Ich glaube, daß so das abweichende Verhalten der Serien von Köpfen seine einfachste Erklärung findet.

Ich habe dann noch verschiedene andere Fluoride untersucht, weil ich bei ihnen allgemein Banden vermutete. Allein es zeigte sich, daß für sie alle die Temperatur des Bogens zu hoch war, während sie im Bunsenbrenner unveränderlich waren. Untersucht habe ich die Fluoride von Natrium, Antimon-Ammonium, Titankalium und Zirkonammonium, die Silikofluoride von Aluminium und Magnesium.

Konstanten der Deslandresschen Gleichung.

Calcium	A	B	C
A_1	20396.9	0,39	31,03
A_2	20435,8	0,38	31,71
B_1	20177,2	0,29	35,75
B_2	20237,2	0,28	36,67
C	17148,9	− 0,44	6,59
D	17302,4	− 0,27	17,96
E	16603,5	− 0,48	6,28
E′	16554,9	− 0,56	5,37
E″	16538,2	− 0,41	7,01

Strontium	A	B	C
A_1 •	18404 4	0,23	25,32
A_2	18572,7	0,21	28,45
B	17693,2	0,22	19,20
B′	17597,9	0,23	17,20

Baryum	A	B	C
A	20124,4	− 0,22	10,57
B	20106,6	− 0,39	9,55
C	19727,2	− 0,33	17,42
C′	19748,9	− 0,39	15,75
D	19415,2	− 0,38	10,89

Calcium.

	Serie A_1 0, 3, 5. *N*			Serie A_2 0, 3, 5. *N*	
m	gemessen	berechnet	*m*	gemessen	berechnet
0	19434,1	434,1	0	19430,3	430,3
1	409,7	409,7	1	406,1	406,1
2	385,1	385,1	2	381,6	381,5
3	360,1	360,1	3	356,7	356,7
4	334,8	334,8	4	331,5	331,6
5	309,2	309,2	5	306,1	306,2
6	283,4	283,4	6	280,2	280,5
7	257,2	257,2	7	254,2	254,6
8	230,8	230,7	8	227,8	228,3
9	204,1	203,9	9	201,1	201,7
10	177,1	176,8	10	174,2	174,9
11	149,7	149,4	11	147,1	147,8
12	122,1	121,7	12	119,6	120,3
13	094,3	093,7	13	091,8	092,6
14	066,2	065,4	14	063,8	064,6
15	038,0	036,8	15	035,4	036,3

Calcium.

	Serie B_1 0, 5, 7. N			Serie B_2 0, 5, 7. N	
m	gemessen	berechnet	*m*	gemessen	berechnet
0	18899,2	899,2	0	18892,6	892,6
1	878,2	878,4	1	871,8	871,9
2	857,2	857,4	2	851,0	851,2
3	836,1	836,2	3	830,2	830,2
4	814,9	814,9	4	809,3	809,2
5	793,4	793,4	5	787,9	787,9
6	771,8	771,7	6	766,6	766,5
7	749,9	749,9	7	744,9	745,0
8	728,3	727,9	8	723,1	723,3
9	....	705,8	9	701,0	701,4
10	683,4	683,4	10	678,7	679,4
11	660,4	660,9	11	656,3	657,2
12	637,5	638,3	12	633,1	634,8
13	614,4	615,4	13	610,0	612,4
14	....	592,4	14	....	589,7
15	567,3	569,2	15	563,6	566,9
16	544,0	545,9	16	540,0	543,9
17	519,3	522,4	17	515,9	520,8
18	495,1	498,7	18	491,5	497,5
19	469,1	474,9	19	....	474,1
20	445,6	450,8	20	442,3	450,5

Calcium.

	Serie C 0, 5, 7 N	
m	gemessen	berechnet
0	17105,5	105,5
1	111,3	111,1
2	116,5	116,3
3	121,4	121,2
4	125,7	125,6
5	129,6	129,7
6	133,3	133,3
7	136,5	136,6
8	139,3	139,5
9	141,8	142,0
10	144,1	144,2
11	145,9	145,9
12	147,4	147,2
13	148,6	148,2
14	149,4	148,8

Serie D 0, 2, 4

m	gemessen	berechnet
0	16979,9	979,9
1	989,7	989,5
2	999,0	999,0
3	17008,4	008,3
4	017,5	017,5
5	026,6	026,6
6	035,2	035,5
7	043,9	044,2

	Serie E 0, 1, 3 N	
m	gemessen	berechnet
0	16564,1	564,1
1	569,9	569,9
4	....	575,2
3	580,1	580,1
4	584,7	584,5

Serie E′ 0, 1, 3

m	gemessen	berechnet
0	16526,1	526,1
1	531,8	531,8
2	536,7	536,9
3	541,3	541,3
4	545,5	545,2

Serie E″ 0, 2, 4

m	gemessen	berechnet
0	16489,1	489,1
1	494,5	494,7
2	499,9	499,9
3	504,7	504,8
4	509,3	509,4
5	513,4	513,6
6	517,2	517,5
7	520,5	521,1

Strontium.

	Serie A_1 0, 5, 7			Serie A_2 0, 5, 7	
	N			N	
m	gemessen	berechnet	*m*	gemessen	berechnet
0	17763,3	763,3	0	17763,3	763,3
1	751,7	751,6	1	751,4	751,4
2	739,9	739,8	2	739,2	739,3
3	727,9	727,9	3	726,9	727,1
4	715,8	715,9	4	714,7	714,8
5	703,7	703,8	5	702,4	702,5
6	691,4	691,6	6	689,9	690,1
7	679,1	679,2	7	677,4	677,5
8	666,8	666,8	8	664,8	664,9
9	654,3	654,2	9	652,1	652,2
10	641,7	641,6	10	639,3	639,4
11	629,0	628,8	11	626,5	626,6
12	616,2	616,0	12	613,5	613,6
13	603,5	603,0	13	600,6	600,6
14	590,5	589,9	14	587,6	587,4
15	577,6	576,7	15	574,4	574,2
16	564,6	563,4	16	561,1	560,9
17	551,4	550,1	17	547,8	547,5
18	538,0	536,6	18	534,4	534,0
19	525,2	523,0	19	520,9	520,4
20	511,6	509,2	20	507,2	506,7
21	498,9	495,4	21	493,9	493,0
22	484,9	481,5	22	480,2	479,1
23	471,1	467,5	23	466,6	465,2
24	457,9	453,3	24	452,9	451,2
25	444,1	439,1	25	439,1	437,1
26	430,5	424,8	26	425,1	422,9
27	416,7	410,3	27	....	408,6
28	403,0	395,8	28	397,4	394,2
			29	383,3	379,7

	Serie B 0, 1, 2			Serie B′ 0, 5, 7	
m	gemessen	berechnet	*m*	gemessen	berechnet
0	17324,6	324,6	0	17302,1	302,1
1	316,1	316,1	1	294,0	294,1
2	307,5	307,5	2	286,0	286,1
			3	277,8	277,9
			4	269,5	269,6
			5	261,2	261,2
			6	252,7	252,7
			7	244,1	244,1
			8	235,5	235,4
			9	226,8	226,6
			10	....	217,7
			11	...	
			12	200,2	199,5
			13	191,1	190,3
			14	181,7	181,0
			15	172,7	171,5
			16	163,1	162,0
			17	153,9	152,3
			18	144,0	142,6
			19	134,6	132,7
			20	124,9	122,7

Baryum.

	Serie A 0, 1, 2	
	N	
m	gemessen	berechnet
0	20236,1	236,1
1	231,5	231,5
2	227,0	227,0
3	222,6	222,6
4	218,9	218,2
5	215,8	214,0

	Serie B 0, 1, 2	
	N	
m	gemessen	berechnet
0	20197,8	197,8
1	190,5	190,5
2	183,5	183,5
3	176,7	176,8
4	. . . .	170,4
5	164,4	164,3
6	158,7	158,5
7	153,3	153,1
8	148,3	147,9
9	143,7	143,0
10	139,3	138,5
11	135,6	134,2
12	131,4	130,3

	Serie C 0, 1, 2	
m	gemessen	berechnet
0	20030,6	030,6
1	019,2	019,2
2	008,0	008,0
3	19996,9	997,1
4	986,6	986,4
5	976,3	975,8
6	966,5	965,5

	Serie C′ 0, 5, 7	
m	gemessen	berechnet
0	19996,9	996,9
1	984,4	984,8
2	972,7	973,0
3	961,3	961,4
4	951,1	950,2
5	939,4	939,3
6	928,7	928,7
7	918,6	918,4
8	908,4	908,4
9	898,8	898,7
10	889,3	889,3
11	880,0	880,2
12	871,1	871,4
13	862,4	862,9
14	854,1	854,7
15	846,0	846,9
16	838,2	839,3
17	830,3	832,0
18	823,0	825,1
19	815,8	818,4
20	808,8	812,1
21	801,9	806,0
22	795,6	800,3
23	789,3	794,8
24	783,3	789,7
25	777,6	784,9
26	772,5	780,3

	Serie D 0, 5, 7	
m	gemessen	berechnet
0	19533,7	533,7
1	525,5	525,6
2	517,8	517,8
3	510,3	510,2
4	502,7	502,9
5	496,0	496,0
6	489,3	489,3
7	483,0	482,9
8	. . . .	476,8
9	471,3	471,0
10	465,9	465,4
11	460,9	460,2
12	. . . .	455,2
13	451,8	450,6
14	448,0	446,2
15	445,0	442,1

Literatur.

1) Thiele: On the law of spectral series. Astroph. Journ. **6.**

2) King: Some new peculiarities in the structure of the cyanogen bands.

3) J. Leinen: Die Theorie Thieles über die Struktur der Banden geprüft an der 3. Kohlebande. Inaug.-Diss. Bonn 1905.

4) Jungbluth: Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der 3. Cyanbandengruppe. Inaug.-Diss. Bonn 1904.

(Eingegangen am 21. November 1906.)

Über eine genäherte Bestimmung der Brennweite aus den focalen Schnittweiten und aus der auf Luft reduzierten Länge des Systems.

Von F. Staeble.

Ein System von k-Rotationsflächen (z. B. Kugelschalen) sei auf einer gemeinsamen Achse zentriert. Es werden dadurch $k - 1$ Medien mit den Brechungsexponenten $n_1 n_2 \ldots n_{k-1}$ und den Achsendicken $d_1 d_2 \ldots d_{k-1}$ gegeneinander abgegrenzt, während die Indizes des dem ganzen System vorangehenden und des demselben folgenden Mediums n_0 bezw. n_k seien.

Von dem unendlich fernen Punkt der optischen Achse ausgehend, treffe ein Bündel von Paraxialstrahlen auf die erste Fläche und durchsetze der Reihe nach die Medien $n_1 n_2 \ldots n_k$. Dann ist, wenn s_i die im Medium n_i verlaufende, vom Scheitel der i-ten Fläche aus in der Richtung des einfallenden Lichtes gemessene Schnittweite vorstellt, die Brennweite f_i nach der i-ten Brechung gegeben durch

$$f_i = \frac{s_1 \cdot s_2 \cdot s_3 \ldots . s_{i-1}}{(s_1 - d_1)(s_2 - d_2)(s_3 - d_3) \ldots . (s_{i-1} - d_{i-1})} \cdot s_i;$$

hieraus ergibt sich die Rekursionsformel

$$f_i = f_{i-1} \cdot \frac{s_i}{s_{i-1} - d_{i-1}}$$

und

$$s_i = f_i \cdot \left(\frac{s_{i-1}}{f_{i-1}} - \frac{d_{i-1}}{f_{i-1}}\right).$$

Wendet man diese Gleichung sukzessive auf die einzelnen Brechungen an, so findet man:

$$s_1 = f_1$$

$$s_2 = f_2 \left(\frac{s_1}{f_1} - \frac{d_1}{f_1}\right) = f_2 \left(1 - \frac{d_1}{f_1}\right)$$

$$s_3 = f_3 \left(\frac{s_2}{f_2} - \frac{d_2}{f_2}\right) = f_3 \left(1 - \frac{d_1}{f_1} - \frac{d_2}{f_2}\right)$$

$$s_4 = f_4 \left(\frac{s_3}{f_3} - \frac{d_3}{f_3}\right) = f_4 \left(1 - \frac{d_1}{f_1} - \frac{d_2}{f_2} - \frac{d_3}{f_3}\right)$$

und schließlich $s_k = f_k \left(1 - \sum_{i=1}^{i=k-1} \frac{d_i}{f_i}\right)$. (I)

Nun denken wir uns in ähnlicher Weise ein paraxiales Bündel von der entgegengesetzten Seite der optischen Achse aus dem Unendlichen kommend auf die k-te Fläche des Systems treffen und

dasselbe durchsetzen. Die zu den Medien $n_{k-1}, n_{k-2} \ldots . n_0$ gehörenden Schnittweiten seien $S_{k-1}, S_{k-2} \ldots . S_0$, die entsprechenden Brennweiten $F_{k-1}, F_{k-2} \ldots . F_0$. Dann erhält man wie oben

$$S_0 = F_0 \left(1 - \sum_{i=k-1}^{i=1} \frac{d_i}{F_i}\right). \tag{II}$$

Es ergeben sich somit die von den Grenzflächen nach dem Innern des Systems gemessenen Hauptpunktdistanzen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{D} &= F_0 - S_0 = F_0 \cdot \sum_{i=k-1}^{i=1} \frac{d_i}{F_i} = F_0 \cdot \sum_{i=1}^{i=k-1} \frac{d_i}{F_i} \\ \mathfrak{D}' &= f_k - s_k = f_k \cdot \sum_{i=1}^{i=k-1} \frac{d_i}{f_i} \end{aligned}\right\} \tag{III}$$

Bei diesen Formeln sind die Anteile getrennt, welche die einzelnen Flächen zur Bildung der Hauptpunktdistanzen beitragen.

Im folgenden sei der Einfachheit halber das System als in Luft befindlich angenommen, mithin wird $n_0 = n_k = 1$ und $f_k = F_0 = f$, wobei f die Brennweite des in Luft befindlichen Systems vorstellt. Dann erhält man durch Addition der Gleichungen (I) und (II)

$$s_k + S_0 = f\left(2 - \sum_{i=1}^{i=k-1} d_i \left(\frac{1}{f_i} + \frac{1}{F_i}\right)\right) \tag{IV}$$

Hat man aber zwei auf einer optischen Achse zentrierte Teilsysteme, welche mit den Außenflächen an Luft grenzen und mit den einander zugewendeten Flächen ein Medium mit dem Brechungsexponenten n_i und der Dicke d_i einschließen und gegen dieses die Brennweiten f_i und F_i bilden, so ergibt sich die Brennweite f des in Luft befindlichen Gesamtsystems streng aus

$$\frac{1}{f} = n_i \left(\frac{1}{f_i} + \frac{1}{F_i} - \frac{d'_i}{f_i F_i}\right). \tag{V}$$

Dabei stellt d'_i die gegenseitige Entfernung der beiden inneren, zu den Brennweiten f_i und F_i gehörigen Hauptpunkte vor; mit sinngemäßer Anwendung der Gleichungen (III) ergibt sich

$$d'_i = d_i + f_i \sum_{\nu=1}^{\nu=i-1} \frac{d_\nu}{f_\nu} + F_i \sum_{\nu=k-1}^{\nu=i+1} \frac{d_\nu}{F_\nu}.$$

Hierdurch geht Gleichung (IV) über in

$$s_k + S_o = f\left(2 - \frac{1}{f}\sum_{i=1}^{i=k-1}\frac{d_i}{n_i} - \sum_{i=1}^{i=k-1}\frac{d_i^2}{f_i F_i} - \sum_{i=1}^{i=k-1}\sum_{\nu=1}^{\nu=i-1}\frac{d_i}{F_i}\cdot\frac{d_\nu}{f_\nu} - \sum_{i=1}^{i=k-1}\sum_{\nu=i+1}^{\nu=k-1}\frac{d_i}{f_i}\frac{d_\nu}{F_\nu}\right) \quad \text{(VI)}$$

Handelt es sich um die Anwendung der abgeleiteten Beziehung auf *photographische Objektive*, so sind die unter den Summenzeichen stehenden Quotienten $\frac{d_i}{f_i}$ bezw. $\frac{d_i}{F_i}$ fast stets so klein, daß gegen sie ihre Produkte verschwinden. Dann ergibt sich aus

$$s_k + S_o = 2f - \sum_{i=1}^{i=k-1}\frac{d_i}{n_i}$$

die einfache Beziehung

$$f = \frac{s_k + S_o}{2} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=k-1}\frac{d_i}{n_i}. \quad \text{(VII)}$$

Nennt man die auftretende Summe die „auf Luft reduzierte Länge des Systems“, so läßt sich die Näherungsformel in den Worten aussprechen:

Die Brennweite ist genähert gleich dem arithmetischen Mittel der focalen Schnittweiten vermehrt um die halbe auf Luft reduzierte Länge des Systems.

Man wird innerhalb der durch die Fehler beim Messen der focalen Schnittweiten s_k und S_o bedingten Genauigkeitsgrenze bleiben, wenn man die Brechungsexponenten $n_1 = n_2 \ldots = n_{k-1} = 1{,}5$ setzt; die Summe der Luftdicken sei D_L, die Summe der Glasdicken D_G (so daß also $D_L + D_G = \Sigma d_i$).

Unter dieser Voraussetzung ergibt sich

$$f = \frac{s_k + S_o}{2} + \frac{D_L}{2} + \frac{D_G}{3}, \quad \text{(VIII)}$$

d. h. *man erhält näherungsweise die Brennweite eines (photographischen) Systems, wenn man zum arithmetischen Mittel der focalen Schnittweiten die Hälfte der Summe der Luftdicken und ein Drittel der Summe der Glasdicken addiert.*

Im Falle einer unverkitteten Einzellinse ist eine *strenge* Ableitung der Brennweite möglich. Man hat dann nach (I) und (II)

$$s_2 = f\left(1 - \frac{d}{f_1}\right)$$

$$S_o = f\left(1 - \frac{d}{F_2}\right).$$

Hieraus ergibt sich durch Multiplikation

$$s_2 S_0 = f^2 \left(1 - d\left(\frac{1}{f_1} + \frac{1}{F_2} - \frac{d}{f_1 F_2}\right)\right),$$

und durch Anwendung von Gleichung (V)

$$s_2 S_0 = f^2\left(1 - \frac{d}{n.f}\right),$$

$$\text{also} \quad s_2 S_0 = f\left(f - \frac{d}{n}\right), \tag{IX}$$

woraus durch Auflösen der quadratischen Gleichung für f die Brennweite ohne jede Vernachlässigung gefunden wird; es ergibt sich nämlich

$$f = \sqrt{s_2 S_0 + \left(\frac{d}{2n}\right)^2} + \frac{d}{2n}; \tag{X}$$

von dieser strengen Formel kann man wieder auf den früheren genäherten Ausdruck zurückgelangen. Unter der Wurzel verschwindet der zweite Summand gegen den ersten, und schließlich kann ohne großen Fehler statt des geometrischen Mittels der focalen Schnittweiten das arithmetische gesetzt werden, da s_2 und S_0 nahe beieinander liegende Größen sind.

Für die Genauigkeit der angegebenen Näherungsformel können nach Gleichung (VI) zwei Umstände schädlich sein. Bei den vernachlässigten Summen können nämlich große Zähler oder kleine Nenner auftreten. Das erstere wird der Fall sein bei Objektiven, deren Hälften durch einen großen Luftabstand getrennt sind; das zweite wird im allgemeinen nur bei dialytischen Systemen vorkommen, bei welchen durch den großen Indexunterschied an einer Glasluftfläche eine Partialbrennweite f_i bezw. F_i leicht einen kleinen Wert annehmen kann.

Im folgenden wurde Formel (VIII) auf mehrere praktische Fälle angewendet. Dabei werden die focalen Schnittweiten, um keine Ungenauigkeit durch Meßfehler in das Resultat zu bringen, nicht gemessen, sondern logarithmisch gerechnet. Die genaue Brennweite ist jeweils in Klammern neben der Benennung des Objektivtypus angegeben; die aus Näherungsformel (VIII) bestimmte findet sich am Schlusse eines jeden Beispiels. Die Fehler sind in Prozenten der genauen Brennweite ausgedrückt.

Meniskus ($f = 200{,}0$)

$$R_1 = -23{,}618 \quad R_2 = -20{,}000 \quad d = 3{,}0 \quad L\,n_D = 1{,}5100$$

$$s = 208{,}538$$
$$S = 189{,}868$$
hieraus $f = 200{,}203$ (Fehler 0,1 %)

Aplanat-Hälfte ($f = 424{,}71$)

$$R_1 = +49{,}4 \quad R_2 = +21{,}9 \quad R_3 = +63{,}6$$
$$d_1 = 2{,}4 \quad L_1\,n_D = 1{,}61670$$
$$d_2 = 7{,}5 \quad L_2\,n_D = 1{,}57990$$

$$s = 395{,}04$$
$$S = 449{,}94$$
hieraus $f = 425{,}79$ (Fehler 0,2 %)

„Lumar"-Hälfte ($f = 302{,}550$)

$$R_1 = +51{,}253 \quad R_2 = +198{,}36 \quad R_3 = +62{,}165 \quad R_4 = +34{,}895$$
$$d_1 = 7{,}61 \quad L_1\,n_D = 1{,}61101$$
$$d_2 = 0{,}56$$
$$d_3 = 9{,}28 \quad L_2\,n_D = 1{,}65147$$

$$s = 251{,}994$$
$$S = 350{,}508$$
hieraus $f = 307{,}161$ (Fehler 1,5 %)

„Linear-Anastigmat" nach D.R.P. 118466 ($f = 188{,}300$)

$$R_1 = +52{,}166 \quad R_2 = -44{,}137 \quad R_3 = \infty \quad R_4 = -23{,}589 \quad R_5 = +59{,}806$$
$$d_1 = 8{,}0 \quad L_1\,n_D = 1{,}6100$$
$$d_2 = 1{,}4 \quad L_2\,n_D = 1{,}5137$$
$$d_3 = 4{,}0 \quad L_3\,n_D = 1{,}5128$$
$$d_4 = 1{,}4 \quad L_4\,n_D = 1{,}5726$$
$$d_5 = 5{,}0$$
und symmetrisch.

$$s = S = 174{,}416$$
hieraus $f = 186{,}816$ (Fehler 0,8 %)

„Euryplan" nach D.R.P. 135742 ($f = 248,594$)

$$
\begin{array}{lll}
R_1 = + \;\; 52,8 & & \\
 & d_1 = \;\; 7,2 & L_1 \, n_D = 1,6147 \\
R_2 = - 232,2 & & \\
 & d_2 = \;\; 2,8 & L_2 \, n_D = 1,5561 \\
R_3 = + \;\; 35,5 & & \\
 & d_3 = \;\; 1,3 & \\
R_4 = + \;\; 39,8 & & \\
 & d_4 = \;\; 4,8 & L_3 \, n_D = 1,6147 \\
R_5 = + \;\; 58,3 & & \\
 & d_5 = 15,2 &
\end{array}
$$

und symmetrisch.

$s = S = 227,100$

hieraus $f = 245,900$ (Fehler 1,1 %)

Projektions-Objektiv nach Petzval-Typus ($f = 149,035$)

$$
\begin{array}{lll}
R_1 = + \;\; 78,12 & & \\
 & d_1 = \;\; 5,7 & L_1 \, n_D = 1,52755 \\
R_2 = - \;\; 65,03 & & \\
 & d_2 = \;\; 2,0 & L_2 \, n_D = 1,57479 \\
R_3 = + 342,74 & & \\
 & d_3 = 48,4 & \\
R_4 = + 141,62 & & \\
 & d_4 = \;\; 3,1 & L_3 \, n_D = 1,57479 \\
R_5 = + \;\; 56,15 & & \\
 & d_5 = \;\; 7,0 & \\
R_6 = + \;\; 78,12 & & \\
 & d_6 = \;\; 4,5 & L_4 \, n_D = 1,52755 \\
R_7 = - 212,0 & &
\end{array}
$$

$s = 107,720$

$S = 112,095$

hieraus $f = 141,508$ (Fehler 5 %).

Wie man aus den Resultaten ersieht, liefert die Näherungsformel bei einfachen und zusammengesetzten Einzelgliedern einen recht brauchbaren Wert, während bei Doppelobjektiven der Fehler einen größeren Betrag annehmen kann. Die angegebene Methode wird also zur raschen genäherten Bestimmung der Brennweite einer Objektiv*hälfte* nicht nur dem Amateur, sondern auch dem Fachmann sehr zweckdienlich sein, da sie gegenüber anderen Messungsarten *ganz unabhängig ist von etwa auftretender Verzeichnung und nur den kürzesten Kameraauszug beansprucht.* Aus dem letzten Grunde wird sie von dem Amateur auch bei Doppelobjektiven vorteilhaft angewendet werden können; dabei bleibt es schließlich belanglos, wenn derselbe bei einem dialytischen System die kleinen Luftzwischenräume nicht festzustellen vermag, sondern ohne Rücksicht auf diese die Gesamtlänge einer Objektivhälfte als „Glasdicke" in die Formel einsetzt.

(Eingegangen am 20. November 1906.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Max Wolf. Stereoskopbilder vom Sternhimmel. 1. Serie. Leipzig, J. A. Barth, 1906. M. 5,—.

Als vor einigen Jahren die Firma Zeiß in Jena die von Wolf hergestellte stereoskopische Aufnahme des Saturns mit zweien seiner Monde Interessenten zur Verfügung stellte, regte sich wohl bei jedermann der Wunsch, daß der hochverdiente Heidelberger Astronom uns durch die Herausgabe weiterer stereoskopischer Himmelsaufnahmen erfreuen und damit den Unterricht durch ein äußerst wertvolles Hilfsmittel bereichern möge. Das ist nun in der Tat geschehen, und mit bewunderndem Staunen sehen wir in der vorliegenden Serie zwölf Reproduktionen Wolfscher Aufnahmen, die wohl auch die kühnsten Erwartungen weit übertreffen. Die Gegenstände der Tafeln sind: 1. Ein veränderlicher Stern (R. Coronae). 2. Ein Planet mit Monden (Saturn). 3. Ein Planetoid (Svea). 4. Eine Sternschnuppe (Himmelsgegend: Andromeda). 5., 6., 7. Der Komet Perrine (Komet *b* des Jahres 1902). 8. Eigenbewegung der Fixsterne (Stern: Weiße I 5^h 592 im Orion). 9. Der Andromedanebel. 10. Der Orionnebel. 11. Mondlandschaft Apenninenalpen. 12. Mondlandschaft Albategnius. Für jede der Tafeln hat der Verf. eine kurze Erläuterung auf besonderem Bogen beigefügt.

Die Teilbilder eines stereoskopischen Paares sind Aufnahmen von verschiedenen Tagen bzw. aus verschiedenen Jahren; nur in seltenen Fällen finden sich unter den zahlreichen vorhandenen Photographien passende Paare. Wenn auch, wie der Verf. sagt, bei der Reproduktion manche Feinheit verloren geht und besonders die Reinheit leidet, so kann man über die vorliegenden Bilder nur das anerkennendste Urteil fällen; es ist keins darunter, das man nicht mit größter Befriedigung aus der Hand legt.

Wir sind überzeugt, daß der Verf. sich durch die Herausgabe dieser Sammlung den aufrichtigsten Dank nicht nur im Kreise seiner Fachgenossen, sondern auch bei allen denen, die einen offenen Sinn für die erhabenen Wunder des Sternhimmels besitzen, erworben hat. Mögen der ersten Serie recht bald weitere folgen! K. Schaum.

E. Sedlaczek. Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren. 159 S. Halle a. S., W. Knapp, 1906. (Heft 54 der Encykl. d. Phot.) M. 4,—.

Verf. hat die zahlreichen, in unserer umfangreichen photographischen Literatur zerstreuten Vorschriften für die Tonung von Entwicklungspapieren zusammengestellt und einer kritischen Sichtung unterzogen. Die Ferrocyanidtonungen beanspruchen naturgemäß den weitaus größten Teil des Buches; daneben finden auch weniger wichtige Verfahren, wie z. B. die Schwefeltonung, die Verwendung von Quecksilbersalzen u. a. sachgemäße Besprechungen. K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IV. Band. 1906. Heft 12.

Die Bandenspektra der Kupferhaloide.

Gesetzmäßigkeiten bei Verbindungsspektren.

Von Rudolf Derichsweiler.

Mit 1 Figur.

Einleitung.

Bis an das Ende der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts nahmen die Forscher auf spektralanalytischem Gebiete an, daß die Zusammensetzung der in der Flamme oder im Bogen verdampften Salze nur insofern für die Art des erzeugten Spektrums von Belang sei, als Salze mit gleichem Metall gleiche, Salze mit verschiedenen Metallen verschiedene Spektra gäben. Erst Mitscherlich[1]) legte (1862) experimentell die Unrichtigkeit dieser Ansicht dar. Es gelang ihm, einer ganzen Reihe von Verbindungen charakteristische Spektren zuzuweisen, die von den Spektren der den Verbindungen zugrunde liegenden Metalle durchaus vorschieden waren. Die Untersuchungen von Diakon, Lockyer[2]) u. a. m. stellten endgültig außer Zweifel, daß Verbindungen, sofern sie nicht wegen der hohen Temperatur der Flamme oder des Bogens zerfallen, eigene Spektra haben, und zwar sind es ausschließlich Bandenspektra. Schon Mitscherlich, dann aber auch Lecoq, Troost und Hautefeuille, Ditte[3]) u. a. m. machten allgemeine Bemerkungen über Beziehungen zwischen solchen Bandenspektren, z. B. über die Verschiebung des Lichtmaximums nach Rot oder Violett. Als dann die Arbeiten von Deslandres[4]) die Frage nach Gesetzmäßigkeiten bei Spektren in Fluß brachten, hätte man glauben sollen, daß sich das Interesse in dieser Frage schließlich auch auf die Verbindungsspektra erstreckt hätte. Doch die Versuche zur Lösung dieser Frage sind bis heute trotz der Wichtigkeit derselben sehr gering. Zu erwähnen sind hier nur die Arbeiten von Olmsted[5]), welcher die Haloide der Erdalkalien in den Kreis seiner Untersuchung zieht mit Ausnahme der Fluoride. Diese letzteren behandeln dann Fabry[6]) und neuerdings Rösch[7]). Auf die Arbeiten von Olmsted und Rösch werde ich noch zurückkommen. Eine ausführliche kritische Besprechung aller in Betracht

kommender älterer Arbeiten (bis 1902) findet sich in Kaysers[8]) Handbuch.

Wie wenig fruchtbringend auch bis jetzt auf diesem Gebiete gearbeitet worden ist, so wäre es doch theoretisch von höchster Bedeutung, eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Verbindungsbanden festzulegen. Wir könnten so einen Einblick in das Wesen, die Kräfte und Bewegungen der Molekel und Atome oder ihrer Ladungen gewinnen. Die Konstanten der Gleichung, durch die sich das Gesetz ausdrücken würde, hängen von der Masse der Molekel und ihrer Kräfte ab, sind also für jede Verbindung charakteristisch. Bei Gruppen nahe verwandter Verbindungen, wie sie die Chemie uns kennen lehrt, müssen die Konstanten in einem Zusammenhang stehen. Ihn aufzudecken und zu erklären wird ein Mittel zur Erforschung der Materie, des Molekels, bilden.

Auf den Vorschlag von Herrn Prof. Kayser habe ich eine Untersuchung in dieser Richtung vorgenommen, ausgehend von den Bandenspektren der Kupferhaloide.

Apparate und Methoden.

Zur Darstellung der Spektren diente ein kleines Konkavgitter von Rowland mit 16000 Linien pro inch und 1 mm Krümmungsradius. Das Spektrum erster Ordnung wurde photographiert vom Gelb bis ins Ultraviolette. Es fehlen also die Bänder, die von den D-Linien nach den langen Wellen hin liegen. Es wurden dicke steife Films von Schleussners orthochromatischer Emulsion benutzt, entwickelt wurde mit Glycin und mit unterschwefligsaurem Natron fixiert. Verflüchtigt wurden die Salze in der Sauerstoff-Leuchtgasflamme. Das Bild der Flamme wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt konzentriert. Bald nach den ersten Aufnahmen zeigte es sich, daß beim Bromid und zumal beim Jodür in der heißen Flamme zum größten Teil Dissoziation eintritt, bei ersterem die Verbindungsbanden nur ganz schwach, bei letzterem gar nicht erschienen, sondern das reine Kupferspektrum an ihrer Stelle auftrat. Um dieses zu vermeiden, wurde dem Kupferbromid ein gleicher Teil Ammoniumbromid, dem Jodür auf 25 g ungefähr 100 g Ammoniumjodid beigemischt. Gänzlich ließ sich das Kupferspektrum nicht zurückdrängen. Als Vergleichsspektrum wurde das des Eisenbogens, nachdem der Spalt halb abgeblendet war, auf den bez. Film mitphotographiert. Die Films zeigen eine Dispersion von 16,8 A. für 1 mm. Die Bandenköpfe wurden gemessen auf einer Teilmaschine,

die in Kaysers „Handbuch der Spektroskopie" ausführlich beschrieben und abgebildet ist. Die Eisennormalen wurden bis $\lambda = 4500$ AE. der Liste von Kayser, von $\lambda = 4500$ AE. nach längeren Wellenlängen hin dem „Sonnenatlas" von Rowland entnommen. Die Bandenköpfe wurden in ihrer großen Mehrzahl bis auf 1 AE. genau bestimmt, einige ganz scharfe und starke Köpfe konnte ich bis auf 0,1 AE. genau festlegen. Die Angabe bis auf 1 AE. genügt jedoch, wie es sich zeigte, um Gesetzmäßigkeiten aufzufinden.

Bemerkungen.

Die benutzten Aufnahmen enthalten außer den bezügl. Verbindungsbanden die Bänder der Leuchtgassauerstoffflamme, nämlich den Kopf der H_2O-Bande bei $\lambda = 3064$ und Kopf einer ebensolchen Bande bei 2811; ferner war auf allen das Kupferspektrum aufgelagert. Es erscheinen die beiden umgekehrten Cu-Linien bei $\lambda = 3247$ und $\lambda = 3274$, dann die Linien bei $\lambda = 5106$, $\lambda = 5700$ und $\lambda = 5782$, dann der kontinuierliche Grund von etwa 5200 bis 5800, zuletzt noch die Kupferbanden bei 3777, 4005, 4279, 4649 und 4689. Als Verunreinigungen waren die Linien des Natriums und Linien des Bleies vorhanden.

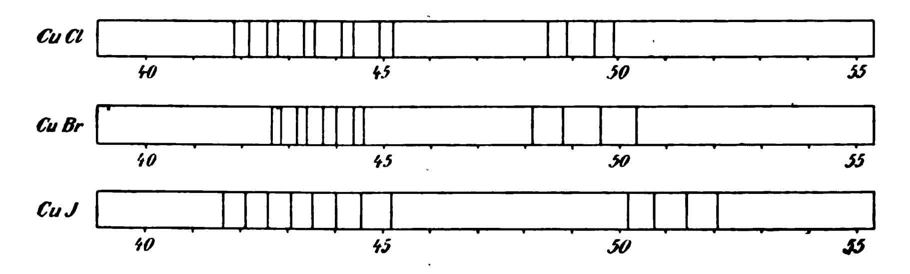
Als Salze kamen Kupferchlorid, -bromid und -jodür zur Verwendung mit den oben erwähnten Beimengungen der betreffenden Ammoniumsalze. Auch Kupferchlorür und Ammoniumchlorid kam zur Aufnahme, wobei dieselben Banden erschienen wie bei Gebrauch des Chlorids, woraus geschlossen wurde, daß die später erhaltenen Banden vom Kupferchlorür, Kupferbromür und Kupferjodür herrühren. Die mehrgesättigten Verbindungen spalten eben in der heißen Flamme Halogen ab und gehen in die weniger gesättigten über. Eine vollständige Dissoziation in die Elemente wurde verhindert, wie oben beschrieben.

Hauptteil.

Nach 2—3stündiger Exposition erschienen die Banden deutlich genug. Schon bei bloßem Anblicke verrieten sie ihre ähnliche Struktur; namentlich bei den Spektren des Chlorürs und Bromürs war dies leicht ersichtlich. (Siehe Figur auf nächster Seite.)

Im vorstehenden habe ich nur die sofort ins Auge fallenden Bandenköpfe eingetragen. Rechts und links von ungefähr 4400

heben sich 5 scharfe Doppelbanden beim Chlorür, 4 solcher Paare beim Bromür ab, während beim Jodür die gleiche Strecke nur mit einfachen Banden ausgefüllt ist. Beim Bromür sind die Paare enger zusammengedrängt. Die Anordnung der Banden läßt vermuten, daß bei den beiden ersten Verbindungen zwei Serien über das Spektrum derart verlaufen, daß jeder Serie je eine Bande eines Paares zugeordnet ist. Diese Vermutung bestätigt die spätere genauere Prüfung durch Messung. Beim Kupferjodür könnte man annehmen, daß die beiden Serien in eine zusammenfallen. Hinter 4600 nach den langen Wellenlängen hin kommt bei allen drei Spektren ein Raum, wo die Banden nur sehr schwache Intensitäten besitzen und bei der rohen Prüfung zur Vergleichung nicht benutzt werden können. Dann treten gegen 5000 hin, wieder jedesmal



4 starke Banden auf, die sich zu entsprechen scheinen. Sämtliche Banden sind nach Rot abschattiert bei allen drei Körpern. Von einer Verschiebung der Spektra mit zunehmendem Atomgewicht der Verbindung kann man schwerlich sprechen. Ebenso ist eine irgendwie gesetzmäßige Verschiebung der Intensität nicht zu ersehen.

Aus dieser oberflächlichen Musterung gewinnen wir also nur das Ergebnis, daß die chemisch nahe verwandten Kupferhaloide ähnlichen Bau und analoge Anlage in ihren Spektren zeigen, indem ihre entsprechenden Banden an ungefähr gleichen Stellen des Spektrums in nahezu gleicher Intensitätsverteilung in ähnlicher Anordnung auftreten.

Um nun zur eingehenderen Untersuchung fortzuschreiten, gebe ich in folgenden Tabellen die Bandenköpfe in Wellenlängen (λ = Wellenlängen in Angström-Einheiten) und Schwingungszahlen ($n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ gleich Zahl der Schwingungen, welche das Licht emittierende Teilchen macht, während das Licht sich um 1 mm fortpflanzt) nebst den ersten Differenzen.

Tabelle 1: CuCl.

1. Serie λ	1. Diff.	2. Serie λ	1. Diff.	1. Serie n	1. Diff.	2. Serie n	1. Diff.	Beschreibung
4122	66			2426	38			schw., unsch.
4188				2388				st., unsch.
	71	4216			40	2372		sw., unsch.
4259			64	2348			36	st., sch., sm. B.
	74	4280			40	2336		st., sch., br. B.
4333,0			74	2308			40	s. st., s. sch., sm. B.
	79	4353,9			41	2296		s. st., s. sch., br. B.
4412			80	2267			41	st., sch., sm. B.
	81	4434			41	2255		st., sch., br. B.
4493			88	2226			44	st., unsch., sm. B.
	87	4522(?)			43	2211		st., unsch., br. B.
4580			90	2183			43	st., unsch., sm. B.
	83	4612(?)			38	2168		s. sw., unsch.
4663(?)			92	2145			42	s. sw., unsch.
	94	4704(?)			43	2126		sw., unsch.
4757			83	2102			37	s. sw., unsch.
	90	4787			39	2089		s. sw., unsch.
4847			96	2063			41	sw., sch., br. B.
	99	4883			41	2048		sw., s. sch., br. B.
4946			100	2022			41	sw., sch. br. B.
	101	4983			41	2007		sw. sch. br. B.
5047			104	1981			41	sw., unsch.
		5087				1966		s. sw. unsch.
				Mittel d. Diff.	41	Mittel d. Diff.	41	

Tabelle 2: CuBr.

1. Serie λ	1. Diff.	2. Serie λ	1. Diff.	1. Serie n	1. Diff.	2. Serie n	1. Diff.	Beschreibung
4109	49			2434	29			sw., sch.
4158	49			2405	28			sw., sch.
4207	56			2377	31			st., sch.
4263(?)				2346				sw., sch., sm. B.
	57	4283			31	2335		st., sch., br. B.
4320			58	2315			31	st., sch., sm. B.
	59	4341,3			31	2304		s. st., sch., br. B.
4379			59	2284			31	st., sch., sm. B.
	61	4400,0			32	2273		s. st., sch., br. B.
4440			62	2252			32	st. unsch.
	70	4462(?)			35	2241		sw., unsch.
4510(?)	68		349	2217	33		162=	schw., s. unsch.
4578				2184	134=		5×32,4	sw., unsch.
	301	4811				079		st. sch. br. B.
4879	76			2050	4×33,5			st. sch. br. B.
4955	79			2018	32			st. sch. br. B.
5034	87			1986	32			st., etw. unsch. br. B.
5121				1953	33			sw. unsch.
				Mittel d. Diff.	32	Mittel d. Diff.	32	

Tabelle 3: CuJ.

1. Serie		2. Serie		1. Serie		2. Serie		Beschreibung
λ	1. Diff.	λ	1. Diff.	n	1. Diff.	n	1. Diff.	
4126				2424				sw. sch.
4169	43			2399	25			sw. unsch.
4214	45			2373	26			etw. schw., sch.
4261	47			2347	26			etw. schw., sch.
4309	48			2321	26			sw. unsch.
4358	49			2295	26			sw., sch.
4409	51			2268	27			st., sch.
4462(?)	53			2241	27			st., unsch.
4523	61			2211	30			st., unsch.
4575	52			2186	25			st., unsch.
4631	56			2159	27			sw., sch.
4686	55			2134	25			sw., unsch.
		4710				2123		sw., unsch.
		4769	59			2097	26	sw., unsch.
		4826(?)	57			2072	25	sw., unsch.
		4883	57			2048	24	sw., unsch.
		5019	136			1992	56 = 2 × 28	etw. sw., sch.
5072	386			1972	162 = 6 × 27			st., sch.
5141	69			1945	27			st., sch.
5210	69			1919	26			st., sch.
				Mittel d. Diff.	27	Mittel d. Diff.	26	

Das dritte Gesetz von **Deslandres**[4]) besagt, daß die Kanten der Banden eines Bandenspektrums sich zu Serien zusammenfassen lassen, welche arithmetische Reihen bilden. Die verschiedenen Serien sind einander nahezu gleich.

Bei den Spektren des Chlorürs und Bromürs findet sich dies vollauf bestätigt; das Spektrum des Jodürs läßt sich auch in zwei Serien zusammenfassen, welche aber getrennt liegen. Ich habe die Tabellen so angeordnet, daß die Sonderung in Serien sofort ersichtlich ist. Wir haben bei allen dreien je zwei Serien, die ungefähr identisch sind und hier die Eigentümlichkeit besitzen, daß die zweiten Differenzen gleich Null sind, also schon die ersten Differenzen konstante Werte zeigen. Es bezieht sich dies, um es noch nachzuholen, auf Schwingungszahlen, für die auch nur das Gesetz von Deslandres aufgestellt ist. Allerdings zeigen die Werte, die in der Mitte einer jeden Tabelle stehen, eine kleine Abweichung; es ist aber hier nochmals zu erwähnen, daß die betreffenden Banden, deren Messungswerte hierbei in Betracht kommen, schwach und unscharf sind, so daß nicht genau zu erkennen ist, wo die Kante beginnt. Daß hier höchstwahrscheinlich Messungsfehler die Ursache sind, sieht man

daran, daß auf eine etwas zu hohe Differenz meistens eine etwas zu niedrige folgt. Dagegen ist es bei den scharfen Banden in die Augen springend, daß die Konstanz der Differenzen eine vollkommene ist. Ziehe ich jedesmal aus all' den Differenzen einer Serie das Mittel, so bekomme ich bei beiden Serien identische Werte, und zwar gerade immer die Differenz, die zwischen den scharfen Banden vorherrscht. Nur bei dem Kupferjodür ist diese Identität keine ganz vollkommene, da bei der einen Serie das Mittel 27 (26,6), bei der anderen 26 (26,2) ist. Die betreffenden Differenzen, die je das Mittel der bei jeder Serie vorkommenden Differenzen sind und zwischen den scharfen Banden direkt als erste Differenzen vorkommen, sind für

CuCl : 41,
CuBr : 32,
CuJ : 26,5.

Über eine gesetzmäßige Änderung der Intensität ist, wie schon oben bemerkt, nichts mitzuteilen. Beim Chlorür ist die hellste Bande bei 4354, beim Bromür bei 4341, beim Jodür bei 4409 gelegen, jedoch ist hierbei die verschiedene Empfindlichkeit der Platte in Betracht zu ziehen. Da diese nach Rot hin abnimmt, so ist die tatsächliche Verteilung der Intensität möglicherweise eine andere, als wie sie oben angegeben ist. Auch ließen sich die Intensitäten der drei Spektren untereinander nicht genau vergleichen, da die Expositionszeit variabel war. Beim Chlorür schien die Intensität am stärksten beim Jodür am schwächsten zu sein. Dem Auge waren alle drei Flammen gleichglänzend, ja fast blendend. Die einzelnen Banden ließen eine Struktur im allgemeinen nicht erkennen. Nur die Banden des Bromürs und Jodürs, die vor 4260 liegen, deuten eine Auflösung in Unterbanden an.

Wenn man das, wie oben angegeben, nahezu konstante Auftreten der betreffenden Differenzen betrachtet, so kann man sich nicht des Gedankens erwehren, daß sie je für den betreffenden Körper charakteristisch sind und daß sie zu den Konstanten der Molekulargewichte der bez. Verbindung in einem Znsammenhang stehen, zumal der Übergang vom Chlorür durch das Bromür zum Jodür ein stetiger zu sein scheint analog dem Übergang der bez. Molekulargewichte, die sind:

CuCl = 99,05,
CuBr = 143,56,
CuJ = 190,45,

nur daß dieser Übergang in entgegengesetzter Richtung erfolgt. Als Atomgewichte der Elemente habe ich benutzt.

$$\begin{aligned} Cu &= 63{,}6, \\ Cl &= 35{,}45, \\ Br &= 79{,}96, \\ J &= 126{,}85. \end{aligned}$$

Zwischen den Werten der Molekulargewichte und den charakteristischen Differenzen habe ich nun folgende gesetzmäßige Beziehung gefunden:

$$A^2 : B^2 : C^2 = \frac{1}{x^3} : \frac{1}{y^3} : \frac{1}{z^3},$$

wobei A, B, C die bez. Molekulargewichte und x, y, z die entsprechenden Differenzen bedeuten. Dieses Gesetz würde besagen:

> „Die Quadrate der Molekulargewichte nahe verwandter Verbindungen verhalten sich umgekehrt wie die Kuben der Schwingungsdifferenzen solcher Bandenköpfe in dem Spektrum der Verbindungen, welche sich bei der Anordnung in Serien gegenseitig entsprechen."

Setze ich die Werte der Molekulargewichte ein und für y die Differenz 32, also

$$99{,}05^2 : 143{,}56^2 : 190{,}45^2 = \frac{1}{x^3} : \frac{1}{32^3} : \frac{1}{z^3},$$

so erhalte ich

$$\begin{aligned} x &= 41, \quad (40{,}983) \\ z &= 26{,}5, \quad (26{,}504). \end{aligned}$$

Es erhebt sich nun die Frage, ob dieses Zufall ist oder ob das von mir ausgesprochene Gesetz Allgemeingültigkeit besitzt. Hier kann nur die Untersuchung eines umfangreichen Materials eingreifen. Um in dieser Richtung eine Prüfung vorzunehmen, habe ich das Gesetz zunächst auf die Resultate von Olmsted angewandt.

Ich gebe zunächst die Tabellen für Strontiumverbindungen nach Olmsted,[9] wobei ich einige Banden am Anfang und Schluß der Serien fortlasse, da Olmsted sie einklammert (wegen der Ungenauigkeit der Messungen). (Siehe nächste Seite.)

Olmsted faßt die Banden eines jeden Spektrums in zwei Serien, einer A- und einer B-Serie, zusammen. A_{aa} bez. B_{aa} ist die Hauptbande, von der ab die anderen gerechnet sind. Die einzelnen Banden sind aus schmaleren Unterbanden zusammengesetzt, deren

$SrCl_2$ - Serien.

								Mittel d. Differenz.
Aβ	25677			Bβ	25517			
	277	25657			274	25496		
Aaa	25400	279	25632	Baa	25243,3	271	25474	274
	301 2	25378	273		298,5	25225	269	
Ab	25098,8	297	25359	Bb	24944,8	300	25205	299
		·25080,8	298			24925,2	301	
			25060,5				24904,4	

$SrBr_2$ - Serien.

						Mittel der Differenzen
Aβ	24868,3		Bβ	24546,5		
	203,7	24855,8		203,8	24534,7	
Aaa	24664,6	205,3	Baa	24342,7	202	204
	215,4	24650,5		214,6	24333	
Ab	24449,2	211,4	Bb	24128,1	215	215
		24439,1			24118	

SrJ_2 - Serien.

				Mittel der Differenzen
Aβ	23382	Bβ	22830	
	160		162	161
Aaa	23222	Baa	22668	
	171		175	173
Ab	23051	Bb	22493	

Schwingungszahlen nach rechts stehen. Die Schwingungszahlen sind fünfstellig angegeben, also ist $n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$. Ganz rechts stehen die Mittel aus den Differenzen der entsprechenden Banden und Unterbanden. Als Unterschied von den Resultaten bei den Kupferhaloiden ist nun hervorzuheben, daß wir nicht wie bei diesen jedesmal eine konstante Differenz erhalten, sondern, da hier erst die zweiten Differenzen konstant sind, verschiedene, die eben nach Deslandres eine arithmetische Reihe bilden. Um nun doch eine Prüfung in oben erwähntem Sinne vornehmen zu können, müssen entsprechende Differenzen genommen werden. Als entsprechende Differenzen nehme ich solche an, wie es ja naheliegt, die rechts und links von der Hauptbande liegen in einfacher Reihenfolge. Wohl ist der Begriff der Hauptbande ein relativer und subjektiver, aber es ist ja auch nur notwendig zur Gültigkeit des Gesetzes, daß entsprechende, also hier aufeinander folgende Differenzen in dem geforderten gesetzlichen Zusammenhang stehen. Als Atomgewicht

von Sr habe ich benutzt 87,6, so daß die betreffenden Molekulargewichte sind:

$$SrCl_2 = 158{,}5,$$
$$SrBr_2 = 247{,}52,$$
$$SrJ_2 = 341{,}3.$$

In diesem Falle würde das Gesetz lauten:

$$158{,}5^2 : 247{,}52^2 : 341{,}3^2 = \frac{1}{x^3} : \frac{1}{y^3} : \frac{1}{z^3}.$$

Setze $x = 274$, ergibt
$y = 204$, während beobachtet ist $y = 204$,
$z = 164$, „ „ „ $z = 161$.

Setze $x = 299$, ergibt
$y = 222$, während beobachtet ist $y = 215$,
$z = 179$, „ „ „ $z = 173$.

Bei den Strontiumverbindungen scheint das Gesetz seine Gültigkeit zu haben. In derselben Weise gebe ich die Calcium- und Bariumserien nach Olmsted (S. 85ff. u. 89ff.):

$CaCl_2$-Serien.

						Mittel der Differenzen
A_γ	27181					
	294	27147				293
A_β	26887	292		B_β	26812	
	331	26855			332	331
A_{aa}	26556	330		B_{aa}	26480	
	360	26525			361	359
A_b	26196	356		B_b	26119	
	397	26169				
A_c	25799	395	26142			393
		25774	389			
			25753			

$CaBr_2$-Serien.

							Mittel der Differenzen
A_γ	26023			B_γ	25803		
	235	25996			234		231
A_β	25788	229	25969	B_β	25569,4		
	261	25767	224		263	25549	262
A_{aa}	25527,3	261	25745	B_{aa}	25306,4	261	
	281	25506			283,2	25288	
A_b	25246,3	281		B_b	25023,2	279	281
		25225				25009	

CaJ_2-Serien.

				Mittel der Differenzen
A_γ	24109			
	163			163
A_β	23946	B_β	23520	
	206		204	205
$A_{a\alpha}$	23740	$B_{a\alpha}$	23316	
	241		246	244
A_b	23499	B_b	23070	

$BaCl_2$-Serien.

				Mittel der Differenzen
		B_γ	19606	
			260	260
A_β	19739	B_β	19346	
	274		270	272
$A_{a\alpha}$	19465	$B_{a\alpha}$	19076	
	289		285	287
A_b	19176	B_b	18791	

$BaBr_2$-Serien.

				Mittel der Differenzen
A_γ	19627			
	220			220
A_β	19407	B_β	18863	
	206		207	207
$A_{a\alpha}$	19201	$B_{a\alpha}$	18656	
	192		193	193
A_b	19009	B_b	18463	
			181	181
		B_c	18282	

Beim Bariumjodid ist eine genaue Aufstellung der Serien nicht möglich.

Die benutzten Atomgewichte sind

$$Ca = 40,$$
$$Ba = 137{,}4,$$

mithin die Molekulargewichte

$$CaCl_2 = 110{,}9, \qquad BaCl_2 = 208{,}3,$$
$$CaBr_2 = 199{,}92, \qquad BaBr_2 = 297{,}32,$$
$$CaJ_2 = 293{,}7 \qquad BaJ_2 = 391{,}1$$

Für die Calciumverbindungen würde die gefundene gesetzmäßige Beziehung lauten:

$$110{,}9^2 : 199{,}92^2 : 293{,}7^2 = \frac{1}{x^3} : \frac{1}{y^3} : \frac{1}{z^3}.$$

Ich setze $x = 293$, erhalte	$x = 359$ liefert die Werte
$y = 198$,	$y = 242$,
$z = 153$.	$z = 188$, und
Setze $x = 331$, ergibt	$x = 393$ ergibt
$y = 224$,	$y = 265$,
$z = 173$.	$z = 205$.

Betrachten wir die letzten Differenzen unten rechts, so sehen wir, daß entsprechende in den Tabellen der Calciumverbindungen vorkommen, nämlich $x = 393$,
$y = 262$,
$z = 205$.

Sehen wir diese gemäß dem Gesetz als entsprechende an, so ist die Benennung von A_{aa} in den $CaCl_2$-Serien keine richtige. Ich habe schon oben von der Subjektivität der Benennung einer Bande als Hauptbande gesprochen. Es steht nichts im Wege, A_c als Hauptbande anzunehmen.

Den Differenzen $x = 359$ (errechnet) würden $x = 359$ (beobachtet)
$y = 242$ $y = 231$
$z = 188$ $z = 163$

entsprechen, während den Differenzen $x = 331$ und $x = 293$
$y = 224$ $y = 198$
$z = 173$ $z = 153$

keine entsprechenden gefunden wurden. Die Banden sind eben beim Bromid oder Jodid nicht oder nicht intensiv genug vorhanden, um auf die Platte zu kommen. Das Gesetz scheint auch hier bestätigt zu sein, wenn auch die Übereinstimmung keine so vollkommene ist, wie bei den Kupfer- und Strontiumverbindungen. Diese Unvollkommenheit mag seine Ursache darin haben, daß bei den Calciumverbindungen „die Bänder sehr schwach sind“ (s. Olmsted S. 21), also leicht Messungsfehler sich einschleichen, während bei den Strontiumverbindungen „die Bänder scharf auf einer großen Strecke sind“ (s. S. 34, auch S. 32 u. 36), wie dies auch bei den Kupferverbindungen der Fall ist; deshalb ist hier die Übereinstimmung eine vollkommene.

Bei den Bariumverbindungen würde das Gesetz besagen:

$$208{,}3^2 : 297{,}32^2 : 391{,}1^2 = \frac{1}{x^3} : \frac{1}{y^3} : \frac{1}{z^3}.$$

Setze ich $x = 260$, so wird
$y = 205$, während beobachtet ist $y = 207$,
$z = 171$.

Der Wert $x = 272$ ergibt
$y = 215$, während beobachtet ist $y = 220$,
$z = 176$.

Für $x = 287$ finden wir beim Bromid keinen entsprechenden Wert, da die betreffende Bande wahrscheinlich nicht oder nicht stark genug vorhanden ist, um auf die Platte zu wirken.

Es ist also auch hier eine gute Übereinstimmung vorhanden, die nur leider wegen der Magerkeit der Serien (cf. Jodid) nicht genauer festgelegt werden kann. Das vorhandene Material scheint mir also das Gesetz zu bestätigen.

Des weiteren bin ich dazu übergegangen, zu prüfen, wie sich das Gesetz verhält, wenn ich von der Calciumverbindung zur Strontium- und Bariumverbindung übergehe, und später habe ich auch die Kupferverbindungen in ähnlicher Weise in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Ich stelle nochmals die Molekulargewichte und die charakteristischen sich entsprechenden Differenzen übersichtlich zusammen.

Molekulargewichte.

	Cu		Ca	Sr	Ba
Cl	99,05	Cl_2	110,9	158,5	208,3
Br	143,56	Br_2	199,92	247,52	297,32
J	190,45	J_2	293,7	341,3	391,1

Differenzen.

Cu		Ca		
Cl (x)	410	Cl_2 (x_1)	359	393
Br (y)	320	Br_2 (y_1)	242 (231)	265 (262)
J (z)	265	J_2 (z_1)	188 (163)	205

Sr		Ba	
(x_2) 274	299	(x_3)	260
(y_2) 204	222 (215)	(y_3)	205 (207)
(z_2) 164 (161)	179 (173)	(z_3)	171

Wo bei den Differenzen die errechneten und beobachteten Werte voneinander abweichen, habe ich die letzteren eingeklammert dahintergesetzt.

Bilde ich nun analog dem Gesetz die Gleichungen

$$(CaCl_2)^2 : (SrCl_2)^2 : (BaCl_2)^2 = \frac{1}{x_1^3} : \frac{1}{x_2^3} : \frac{1}{x_3^3},$$

$$(CaBr_2)^2 : (SrBr_2)^2 : (BaBr_2)^2 = \frac{1}{y_1^3} : \frac{1}{y_2^3} : \frac{1}{y_3^3},$$

$$(CaJ_2)^2 : (SrJ_2)^2 : (BaJ_2)^2 = \frac{1}{z_1^3} : \frac{1}{z_2^3} : \frac{1}{z_3^3},$$

so bekomme ich die errechneten Differenzen:

	Ca	Sr	Ba
Cl_2	x_1 359 393,	x_2 283 310,	x_3 258,
Br_2	y_1 231 262,	y_2 200 227,	y_3 201,
J_2	z_1 178 205,	z_2 161 185,	z_3 170.

Man ersieht aus einem Vergleich mit obiger Differenzentabelle, daß zum mindesten eine sehr große Annäherung an das Gesetz vorhanden ist. Merkwürdigerweise ist diese Annäherung auch gültig, wenn ich von einer beliebigen Verbindung dieser Gruppe zu einer anderen übergehe. Um dies zu zeigen, gebe ich folgende Tabelle:

Formel, die zur Berechnung diente	Berechn. Diff.	Beob. Diff.
$(CaBr_2)^2 : (SrCl_2)^2 = x_2^3 : 231^3$	$x_2 = 270$	$x_2 = 274$
$(CaBr_2)^2 : (SrJ_2)^2 = z_2^3 : 231^3$	$z_2 = 179$	(?) $z_2 = 164$
$(CaBr_2)^2 : (SrCl_2)^2 = x_2^3 : 262^3$	$x_2 = 306$	$x_2 = 299$
$(CaBr_2)^2 : (SrJ_2)^2 = z_2^3 : 262^3$	$z_2 = 203$	$z_2 = 179$
$(CaCl_2)^2 : (SrBr_2)^2 = y_2^3 : 359^3$	$y_2 = 210$	$y_2 = 204$
$(CaCl_2)^2 : (SrJ_2)^2 = z_2^3 : 359^3$	$z_2 = 169$	$z_2 = 164$
$(CaCl_2)^2 : (SrBr_2)^2 = y_2^3 : 393^3$	$y_2 = 230$	$y_2 = 222$
$(CaCl_2)^2 : (SrJ_2)^2 = z_2^3 : 393^3$	$z_2 = 186$	$z_2 = 179$
$(CaJ_2)^2 : (SrCl_2)^2 = 274^3 : z_1^3$	$z_1 = 182$	$z_1 = 188$
$(CaJ_2)^2 : (SrBr_2)^2 = 204^3 : z_1^3$	$z_1 = 182$	$z_1 = 188$
$(CaJ_2)^2 : (SrCl_2)^2 = 299^3 : z_1^3$	$z_1 = 199$	$z_1 = 205$
$(CaJ_2)^2 : (SrBr_2)^2 = 215^3 : z_1^3$	$z_1 = 192$	$z_1 = 205$
$(SrJ_2)^2 : (BaCl_2)^2 = x_3^3 : 179^3$	$x_3 = 249$	$x_3 = 260$
$(SrJ_2)^2 : (BaBr_2)^2 = y_3^3 : 179^3$	$y_3 = 197$	$y_3 = 205$
$(SrBr_2)^2 : (BaCl_2)^2 = x_3^3 : 222^3$	$x_3 = 249$	$x_3 = 260$
$(SrCl_2)^2 : (BaBr_2)^2 = y_3^3 : 299^3$	$y_3 = 197$	$y_3 = 205$

Doch scheint das Gesetz noch allgemeiner zu sein. Auch die Kupferhaloide sind mit den Haloiden der Erdalkalien durch dieselbe Relation verbunden, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:



Formel, die zur Berechnung diente	Berechn. Diff.	Beob. Diff.
$(CuCl)^2 : (SrCl_2)^2 = x_2^3 : 410^3$	$x_2 = 300$	$x_2 = 299$
$(CuCl)^2 : (CaCl_2)^2 = x_1^3 : 410^3$	$x_1 = 380$	$x_1 = 393$
$(CuCl)^2 : (BaCl_2)^2 = x_3^3 : 410^3$	$x_3 = 250$	$x_3 = 260$
$(CuBr)^2 : (SrBr_2)^2 = y_2^3 : 320^3$	$y_2 = 223$	$y_2 = 222$
$(CuBr)^2 : (CaBr_2)^2 = y_1^3 : 320^3$	$y_1 = 257$	$y_1 = 265$
$(CuBr)^2 : (BaBr_2)^2 = y_3^3 : 320^3$	$y_3 = 197$	$y_3 = 205$
$(CuJ)^2 : (SrJ_2)^2 = z_2^3 : 265^3$	$z_2 = 180$	$z_2 = 179$
$(CuJ)^2 : (CaJ_2)^2 = z_1^3 : 265^3$	$z_1 = 199$	$z_1 = 205$
$(CuJ)^2 : (BaJ_2)^2 = z_3^3 : 265^3$	$z_3 = 165$	$z_3 = 171$

Ich kann auch von einer beliebigen Kupferverbindung zu einer beliebigen Erdalkaliverbindung kommen, durch denselben Zusammenhang. Dafür drei Beispiele:

Formel, die zur Berechnung diente	Berechn. Diff.	Beob. Diff.
$(CuCl)^2 : (SrBr_2)^2 = y_2^3 : 410^3$	$y_2 = 223$	$y_2 = 222$
$(CuBr)^2 : (CaCl_2)^2 = x_1^3 : 320^3$	$x_1 = 380$	$x_1 = 393$
$(CuJ)^2 : (BaBr_2)^2 = y_3^3 : 265^3$	$y_3 = 197$	$y_3 = 205$

Ich habe damit jede mögliche Kombination, die ich mit dem mir zur Verfügung stehenden Material vornehmen konnte, ausgeführt. Alles spricht für die Gültigkeit des Gesetzes. Da es für alle die zahlreichen Fälle sehr angenähert stimmt, muß man annehmen, daß es für alle einfachen Salze gilt. Faßt man also die Banden eines Bandenspektrums eines jeden Salzes in richtiger Weise in Serien zusammen, so sind die Differenzen, die sich entsprechen, Funktionen des Molekulargewichts der betreffenden Verbindung.

Es erübrigt noch, auf das, was Olmsted an Gesetzmäßigkeiten gefunden hat, kurz einzugehen. Olmsted[10]) stellt eine Gleichung auf, die eine Beziehung zwischen Abständen der Bandenpaare und den Atomgewichten der Komponenten der betreffenden Verbindung ausdrückt. Sie lautet

$$\sqrt{n} = A + B\,a^2 + b\,.\sqrt[3]{K - k\,.\,a}\,,$$

wo A, B, K und k konstant sind, n der Abstand der Bandenpaare, a Atomgewicht des Metalls, b Atomgewicht des Halogens bedeutet. Diese Formel bestätigt sich bei mir nicht, wenn ich die Konstanten, die Olmsted aus seinen Resultaten errechnet hat, gebrauche. Für

die Kupferhaloide gültige Konstanten zu errechnen, ist nicht möglich, da zur Bestimmung der 4 Konstanten nur 3 Gleichungen vorhanden sind.

Ich habe oben noch die Arbeit von Rösch, welcher die Resultate von Fabry nachprüft, erwähnt. Abgesehen davon, daß seine Lichtquelle (elektrischer Bogen) eine andere ist als bei mir und Olmsted, ist eine Vergleichung seines Materials mit dem meinigen nicht durchzuführen. Rösch mißt die Banden der Fluorverbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums an einem Gitter mit sehr großer Dispersion und löst dadurch Banden, die ich an meinem Gitter als einheitliche Banden erhalten würde, in Serien von Unterbanden auf. So erhält er bei dem Calciumfluorid eine Bande, die in eine A_1- und A_2-Serie zerfällt (S. 24 ff.), eine weitere, die in eine B_1- und B_2-Serie sich auflöst, beim Strontiumfluorid eine Bande, die in eine A_1- und A_2-Serie aufgeht usw. Die anderen Banden (C-, E- usw. Serien) kommen nicht in Betracht, da sie im Gegensatz zu den ersten nach Violett abschattiert sind, also mit ihnen wahrscheinlich nicht in einem direkten gesetzmäßigen Zusammenhang stehen. Wollte ich nun in der bisherigen Weise vergleichen, so müßte ich die Differenz zwischen der Bande, die durch die A_1- und A_2-Serie dargestellt wird, und der Bande, die durch die B_1- und B_2-Serie dargestellt wird, bilden — sie ist 536 —, ebenso beim Strontiumfluorid und Baryumfluorid. Dies ist aber nicht möglich, da beim Strontiumfluorid eine Bande, die der Bande des Calciumfluorids, die sich aus der B_1-, B_2-Serie zusammensetzt, entspricht, nicht vorhanden ist (s. Rösch S. 28 und S. 20 oben). Ebenso ist es beim Bariumfluorid. Eine direkte Vergleichung ist also nicht möglich. Ich habe nun einmal nach der Formel $(CaCl_2)^2 : (CaFl_2)^2 = W_1^3 : 395^3$, wobei $CaFl_2 = 78$ ist, die Differenz für Calciumfluorid berechnet; sie ergibt $W_1 = 500$. Oben ist bei Rösch 536 beobachtet. Da die Differenzen immer mit den Wellenlängen wachsen, wie aus meinen Tabellen S. 14 u. 15 hervorgeht, so ist es möglich, daß die Differenz 500 die der Differenz 536 vorhergehende ist, zumal die Banden des Calciumfluorids sehr nach den langen Wellen hin liegen (oben in Betracht kommende bei 5145 und 5291 [s. Rösch S. 17 und 18]).

Ich halte das Gesetz für eine erste Annäherung. Zur Prüfung der Richtigkeit muß Material gesammelt werden. Beobachtungen, die an Gittern mit mittlerer Dispersion ausgeführt werden, damit die Übersicht erhalten bleibt, werden dazu dienen.

Es erübrigt mir noch, Herrn Prof. Dr. Kayser meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Anleitung und Unterstützung, die er mir in freundlichster Weise hat angedeihen lassen.

Anmerkungen.

1) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **116.** 1862. S. 499—507; **121.** 1864. S. 459—488.

2) E. Diacon, C. R. **56.** 1863. S. 653—655. — Ann. chim. et phys. (4) **6.** 1865. S. 5—25. — J. N. Lockyer, Phil. Trans. **163.** 1873. S. 639—658.

3) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **70.** 1870. S. 974—977. — E. Troost und Hautefeuille, C. R. **73.** 1871. S. 620—622. — A. Ditte, C. R. **73.** 1871. S. 622—624, 738—742.

4) Deslandres, C. R. **103.** 1886. S. 375—379; **104.** 1887. S. 972—976; **106.** 1888. S. 842—846; **137.** 1903. S. 1013—1018.

5) Ch. M. Olmstedt, Inaug.-Diss., Bonn 1906, Die Bandenspektra nahe verwandter Verbindungen.

6) Fabry, Astrophys. Journ. **21.** 1905; Journ. d. Phys. **4.** sér., t. 4. 1905.

7) J. Rösch, Inaug.-Diss., Bonn 1906, Untersuchung über die Struktur usw.

8) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. II. S. 467—495.

9) Olmsted, S. 87 ff.

10) Olmsted, S. 98.

(Eingegangen am 11. Dezember 1906.)

Stereoskopie.[1]

(Entwurf zu einem Sammelwerk.)

Von W. Schmidt.

Mit 4 Figuren.

Wenn wir irgend einen Punkt mit beiden Augen zugleich, d. h. stereoskopisch betrachten, so sind die Sehachsen beider Augen auf den betreffenden Punkt gerichtet und schneiden sich in diesem.

Bringen wir umgekehrt zwei punktförmige Bilder vor unsere Augen, so daß jedem Auge ein Bild entspricht, und ist der Abstand

1) Anregung auf Grund der „Anleitung zur Stereoskopie" von Dr. W. Scheffer, Verlag von Gustav Schmidt, Berlin.

beider Punkte gleich der Pupillendistanz oder etwas kleiner als diese, so suchen wir ein und nur ein Bild, nämlich den virtuellen Punkt, im Raum dort, wo die Sehachsen unserer beiden Augen — auf die beiden punktförmigen Bilder gerichtet — sich schneiden. Der virtuelle Punkt kommt auf Grund unserer stereoskopischen Vorstellung zustande.

Bei der stereoskopischen Aufnahme nehmen nun die Objektive die Stelle der Augen L und R ein. Die von einem Punkt P kommenden Strahlen gehen, wenn sie auf die Objektivkernpunkte [1]) gerichtet sind, ungebrochen durch die Objektive hindurch und schneiden in der Entfernung S hinter diesen die Entstehungsbildebene [2]) in Punkten P_r und P_l. Der Bildpunktabstand $P_r P_l$ sei D, der Kernpunktabstand variiere zwischen o resp. O und das von P auf diese gefällte Lot habe die Länge E_1 resp. E_2, die gesucht wird:

$$\frac{D}{o} = \frac{E_1 - S}{E_1}, \quad \text{daraus: } E_1 = \frac{o \cdot S}{D - o}, \qquad (1\,\text{a})$$

und ebenso für O:

$$\frac{D}{O} = \frac{E_2 - S}{E_2}, \quad \text{daraus: } E_2 = \frac{O \cdot S}{D - O}. \qquad (1\,\text{b})$$

Bei einer Betrachtung des Punktes P, wobei wir an die Stelle der Objektive die Augen bringen würden, sind die Sehachsen RP und LP die rückwärtigen Verlängerungen der Strahlen $P_r R$ und $P_l L$. Es muß nun, falls für die Augen der Raumpunkt mittels zweier Bildpunkte markiert werden soll, zwischen den Augen und dem Raumpunkt in der Entfernung s eine Betrachtungsbildebene [3]) eingeschaltet werden, auf der die Bildpunkte — und zwar im Schnitt der Betrachtungsebene mit den Sehstrahlen — liegen müssen. Die Bildpunktdistanz auf ihr sei d, die Werte, zwischen denen der Augenabstand (Pupillendistanz) variiert, w und W, und die Entfernungen des Punktes e_1 resp. e_2:

$$\frac{w}{d} = \frac{e_1}{e_1 - s}, \quad \text{daraus: } e_1 = \frac{w \cdot s}{w - d} \qquad (3\,\text{a})$$

und:

$$\frac{W}{d} = \frac{e_2}{e_2 - s}, \quad \text{daraus: } e_2 = \frac{W \cdot s}{W - d}. \qquad (3\,\text{b})$$

---

1) Da es der Sinn dieser Arbeit erlaubt, lassen wir die Hauptpunkte des Objektivs in den Kernpunkt und diesen mit dem optischen Mittelpunkt zusammenfallen.

2) Die Entstehungsbildebene wird der Kernpunktlinie parallel angenommen.

3) Die Betrachtungsbildebene sei der Entstehungsbildebene parallel.

Errichtet man in L und R Senkrechte auf der Verbindungslinie der Kernpunkte, so können diese als Strahlen von einem unendlich fernen Punkt angesehen werden, so daß die Abbildungen dieses Punktes (Fernpunktes) um die Kernpunktdistanz auseinander-

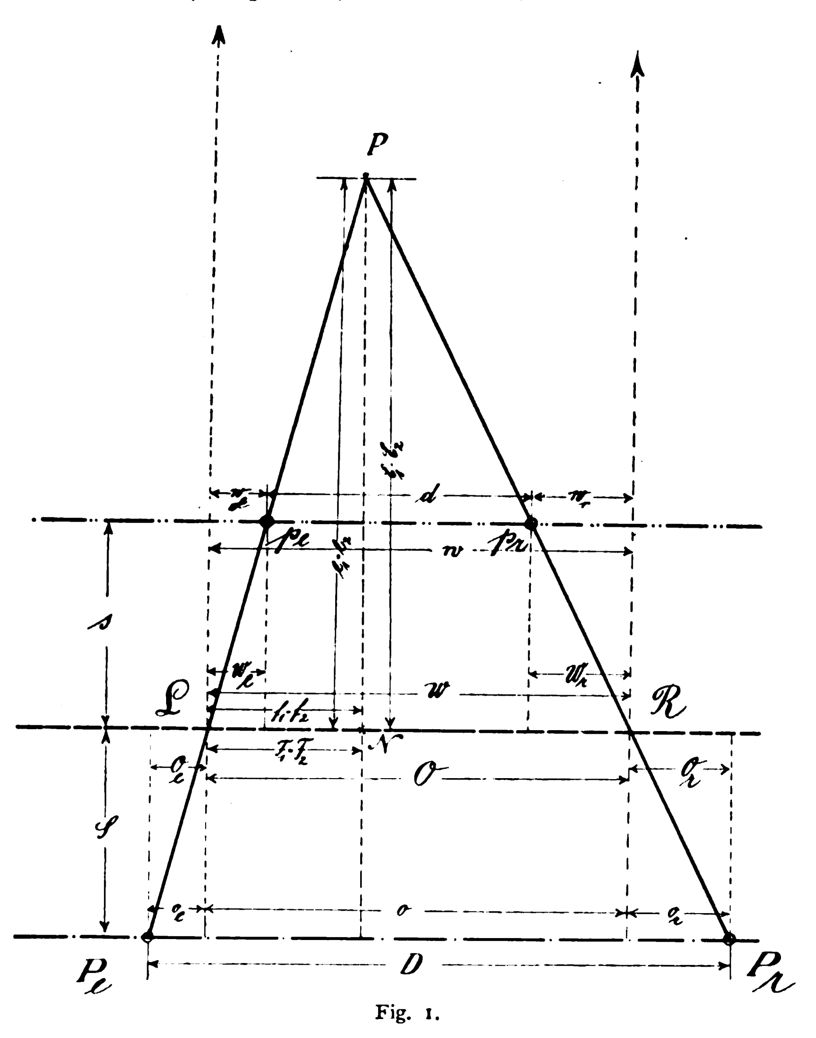


Fig. 1.

liegen. Man sagt dann: Die Bildpunkte der Entstehungsbildebene haben Fernpunktdistanz. Analoges gilt für die Betrachtungsbildebene, wenn nämlich L und R die Augpunkte darstellen. Die betrachteten Bildpunkte müssen dann um Pupillendistanz voneinander entfernt sein, um Fernpunktdistanz zu haben.

Alle näherliegenden Punkte haben in bezug auf die Entstehungsbildebene die größere, in bezug auf die Betrachtungsbildebene die kleinere Bildpunktentfernung. Nennt man die Differenz aus Fernpunkt- und Bildpunktentfernung die Fernpunktdifferenzensumme, so ist diese für die Entstehungsebene negativ, für die Betrachtungsebene positiv. Für jene setzt sie sich absolut zusammen aus: $(O_r + O_l)$ resp. $(o_r + o_l)$, je nach der Größe der Kernpunktentfernung; für diese aus: $(W_r + W_l)$ resp. $(w_r + w_l)$, je nach der Größe der Pupillendistanz. Wir nennen die Werte $O_r\, O_l\, o_r\, o_l$ und $W_r\, W_l\, w_r\, w_l$, d. h. die Abstände der Bildpunkte von den zugehörigen auf unendlich gerichteten Objektiv- oder Augenachsen, Fernpunktdifferenzen. Machen wir nun die Annahme, daß wir die Entstehungsbilder als Betrachtungsbilder benutzen wollen, indem wir je die kleinen und je die großen Buchstaben von Objektiv- und Pupillendistanz als zueinandergehörig betrachten, so ergeben sich — absolut genommen — gleiche Fernpunktdifferenzensummen. Da die Summen gleiche Glieden haben, können wir sie mit gemeinschaftlichen Buchstaben bezeichnen:

$$(o_r = w_r) = \mathfrak{r} \quad \text{und} \quad (o_l = w_l) = \mathfrak{l};$$
$$(O_r = W_r) = \mathfrak{R} \quad \text{und} \quad (O_l = W_l) = \mathfrak{L},$$

daraus folgt, daß für jedes Entstehungsbild, welches man als Betrachtungsbild benutzen will, rechts und links, oben und unten vertauscht werden muß. Der Fußpunkt N des Lotes von P kann bequem durch die Abstände von L und R festgelegt werden. Wir wählen den Abstand von L. In bezug auf die Entstehungsbildebene gilt:

$$\frac{F_1}{\mathfrak{L}} = \frac{E_1}{S}, \text{ daraus: } F_1 = \frac{\mathfrak{L} \,.\, E_1}{S}, \tag{2a}$$

und:

$$\frac{F_2}{\mathfrak{l}} = \frac{E_2}{S}, \text{ daraus: } F_2 = \frac{\mathfrak{l} \,.\, E_2}{S}, \tag{2b}$$

und in bezug auf die Betrachtungsbildebene:

$$\frac{f_1}{\mathfrak{L}} = \frac{e_1}{s}, \text{ daraus: } f_1 = \frac{\mathfrak{L} \,.\, e_1}{s}, \tag{4a}$$

$$\frac{f_2}{\mathfrak{l}} = \frac{e_2}{s}, \text{ daraus: } f_2 = \frac{\mathfrak{l} \,.\, e_2}{s}. \tag{4b}$$

Diese vier Grundformeln sollen nun in zweierlei Richtung diskutiert werden, einmal indem die (stereoskopischen) Faktoren der Reihe nach systematisch geändert werden, sodann durch Aufstellung

der sich hieraus ergebenden Beziehungen zwischen den reellen und virtuellen Punkten.

I A. Es sei:

$$\begin{pmatrix} s = S & & = b \\ O = W = o = w = a \end{pmatrix}.$$

Dann wird aus (1a) und (1b):

$$E_1 = E_2 = E = \frac{a \cdot b}{D - a}$$

und aus (3a) und (3b):

$$e_1 = e_2 = e = \frac{a \cdot b}{a - d}.$$

Nach unserer Voraussetzung sind die Kernpunktdifferenzensummen $(D - a)$ und $(d - a)$ einander umgekehrt gleich; also:

$$D - a = a - d;$$

demnach ist:

$$\underline{E = e.} \tag{5}$$

Aus (2a) und (2b) wird:

$$F_1 = F_2 = F = \frac{1 \cdot e}{b},$$

und aus (4a) und (4b):

$$f_1 = f_2 = f = \frac{1 \cdot e}{b},$$

also:

$$\underline{F = f.} \tag{6}$$

Für diesen Fall ist also der steoroskopisch aufgenommene (reelle) Punkt dem betrachteten (virtuellen) identisch.

II A. Es sei:

$$\begin{pmatrix} s \lesseqgtr S \\ O = W = o = w = a \end{pmatrix},$$

dann gehen (1a) und (1b) über in:

$$E_1 = E_2 = \frac{a \cdot S}{D - a} = E,$$

und (2a) und (2b):

$$e_1 = e_2 = \frac{a \cdot s}{a - d} = e.$$

Auch hier ist wieder, wie unter I A:

$$D - a = a - d,$$

demnach:

$$\underline{\frac{E}{e} = \frac{S}{s}.} \tag{7}$$

Die Formeln (3a), (3b) und (4a), (4b) liefern dieselben Werte wie unter I A:

$$\underline{F = f}. \tag{8}$$

Es verhalten sich hiernach die Abstände des reellen und virtuellen Punktes wie die entsprechenden Bildweiten, ohne daß sich der Punkt seitlich verschiebt.

III A. Es sei:

$$\begin{pmatrix} s = S \qquad = b \\ O = o \gtreqless W = w \end{pmatrix}.$$

Aus (1a) und (1b) folgt demnach:

$$E_1 = E_2 = E = \frac{o \,.\, b}{D - o} = \frac{O \,.\, b}{D - O},$$

und aus (2a) und (2b):

$$e_1 = e_2 = e = \frac{w \,.\, b}{w - d} = \frac{W \,.\, b}{W - d}.$$

Auch hier sind die Fernpunktdifferenzensummen einander gleich:

$$D - o = w - d \quad \text{und:} \quad D - O = W - d,$$

mithin:

$$\underline{\frac{E}{e} = \frac{o}{w} = \frac{O}{W}}. \tag{9}$$

Aus (2a) und (2b) geht hervor:

$$F_1 = \frac{\mathfrak{L} \,.\, E_1}{b} \quad \text{und:} \quad F_2 = \frac{\mathfrak{l} \,.\, E_2}{b},$$

nach der Voraussetzung ist: $\mathfrak{L} = \mathfrak{l}$; außerdem war: $E_1 = E_2$; somit:

$$F_1 = F_2 = F = \frac{\mathfrak{L} \,.\, E}{b} = \frac{\mathfrak{l} \,.\, E}{b}.$$

Aus (4a) und (4b) folgt gleichermaßen:

$$f_1 = f_2 = f = \frac{\mathfrak{L} \,.\, e}{b} = \frac{\mathfrak{l} \,.\, e}{b},$$

schließlich:

$$\frac{F}{f} = \frac{E}{e}, \tag{10}$$

alls also W resp. w, zu O resp. o symmetrisch liegt, fällt der neue Lotfußpunkt mit dem alten zusammen.

Beide Gleichungen lassen sich zusammenziehen in:

$$\underline{\frac{E}{e} = \frac{o}{w} = \frac{O}{W} = \frac{F}{f}}, \tag{11}$$

was in Worten lautet: Die Dimensionsmaße (Lotlänge und Fußpunktabstand) des reellen und virtuellen Punktes stehen in direktem Ver-

hältnis zueinander und zu den optischen Distanzen (Objektiv- und Pupillendistanz).

IV A. Es sei:

$$\begin{pmatrix} s = S & = b \\ o = w \gtreqless O = W \end{pmatrix}.$$

Aus (1a) folgt:

$$E_1 = \frac{o \, . \, b}{D - o},$$

und aus (1b):

$$E_2 = \frac{O \, . \, b}{D - O}.$$

$$\underline{\frac{E_1}{E_2}} = \frac{o}{O} \cdot \frac{D - O}{D - o} = \underline{\frac{o}{O} \, . \, m.} \tag{12}$$

Damit haben wir den Quotienten aus den Fernpunktdifferenzensummen der Entstehungsbildebene bei den Objektivabständen O und o bezeichnet mit:

$$\frac{D - O}{D - o} = m,$$

(3a) und (3b) ergibt:

$$e_1 = \frac{w \, . \, b}{w - d}, \qquad e_2 = \frac{W \, . \, b}{W - d}.$$

Indem hier analog wie oben der Quotient aus den Fernpunktdifferenzensummen der Betrachtungsbildebene bei den Augenabständen W und w bezeichnet wird mit:

$$\frac{W - d}{w - d} = n,$$

ergibt sich:

$$\underline{\frac{e_1}{e_2} = \frac{w}{W} \, . \, n,} \tag{13}$$

(2a) und (2b) geht, auf unseren Fall angewendet, über in:

$$F_1 = \frac{\mathfrak{L} \, . \, E_1}{b} \quad \text{und} \quad F_2 = \frac{1 \, . \, E_2}{b};$$

daraus:

$$\underline{\frac{F_1}{F_2}} = \frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{\mathfrak{L}}{1} \quad \text{und nach (12)} = \underline{\frac{\mathfrak{L}}{1} \cdot \frac{o}{O} \, . \, m;} \tag{14}$$

aus (4a) und (4b) folgt:

$$f_1 = \frac{\mathfrak{L} \, . \, e_1}{b} \quad \text{und} \quad f_2 = \frac{1 \, . \, e_2}{b},$$

daraus:

$$\underline{\frac{f_1}{f_2}} = \frac{e_1}{e_2} \cdot \frac{\mathfrak{L}}{1} \quad \text{und nach (13)} = \underline{\frac{\mathfrak{L}}{1} \, . \, n \, . \, \frac{w}{W}.} \tag{15}$$

Im Hinblick auf die praktische Anwendung dieses Falles ergibt sich: Ist die Objektivdistanz verschieden von der Augendistanz und diese verschieden von der Fernpunktsdistanz der Betrachtungsbildebene, so sind bei gleichen Bildweiten die Dimensionsmaße des reellen und virtuellen Punktes weder sich noch den sie beeinflussenden Größen proportional.

Indem wir uns bei den Erörterungen über Punkte auf Ebenen *PLR* beschränkt haben, wobei die Festlegung jedes Punktes durch 2 Dimensionen erreicht wurde, machen wir, um unsere Sätze auf Linien bequem ausdehnen zu können, die Annahme, daß die Linien in der gleichen Ebene liegen. Dann kann jede Linie durch ihre Endpunkte festgelegt werden, deren entsprechende Dimensionen wir nur miteinander zu vergleichen hätten, um uns ein Bild von der Lage der reellen zur virtuellen Linie zu machen. Indem wir mit anderen Worten einmal die Lotlängen der Endpunkte, ein andermal die Lotfußpunktabstände zueinander in Beziehung setzen, zerlegen wir gleichsam die Linien in zwei Komponenten, die Tiefen- und die Querkomponente, von denen die erste senkrecht zur Verbindungslinie der Kernpunkte steht, die zweite dieser Linie parallel läuft.

I B. Aus I A ergibt sich, da jeder einzelne reelle Punkt mit dem virtuellen zusammenfällt, ohne weiteres, daß eine reelle Linie virtuell in gleicher Größe und Lage erscheint.

II B. Für II A sind betreffs der Tiefenkomponenten die Entfernungen der Endpunkte ($P' P''$) der Linie auszudrücken; für P' folgt aus (7):

$$\frac{E'}{e'} = \frac{S}{s}$$

für P'': $$\frac{E''}{e''} = \frac{S}{s}$$

daraus:

$$\frac{E'}{e'} = \frac{E''}{e''} = \frac{S}{s} \quad \text{oder:} \quad \frac{E' - E''}{e' - e''} = \frac{E''}{e''} = \frac{S}{s}.$$

Ist:

$$E' - E'' = T$$

die Tiefe der reellen Linie und

$$e' - e'' = t$$

die Tiefe der virtuellen, so gilt:

$$\frac{T}{t} = \frac{S}{s}; \tag{16}$$

die Tiefendimensionen verhalten sich wie die Bildweiten.

Da laut (8) $F = f$ ist, d. h. der Fußpunkt der Lote jedes reellen und virtuellen Punktes an dieselbe Stelle fällt, bleibt die Querkomponente der Linie unverändert.

III B. Aus III A ergibt sich für die Tiefendimension auf Grund derselben Ableitung wie in II B nach (9):

$$\frac{T}{t} = \frac{o}{w} = \frac{O}{W}; \tag{17}$$

für die Querdimension gilt nach (10):

$$\frac{F'}{f'} = \frac{E'}{e'} \quad \text{und} \quad \frac{F''}{f''} = \frac{E''}{e''};$$

da sich aber nach (9) verhält:

$$\frac{E'}{e'} = \frac{E''}{e''} = \frac{o}{w} = \frac{O}{W},$$

erhalten wir:

$$\frac{F'}{f'} = \frac{F''}{f''}, \quad \text{daraus} \quad \frac{F' - F''}{f' - f''} = \frac{F''}{f''} = \frac{o}{w}.$$

Wir bezeichnen mit $F' - F'' = Q$ die Querdimension der reellen Linie; mit $f' - f'' = q$ die der virtuellen Linie:

$$\frac{Q}{q} = \frac{o}{w} = \frac{O}{W}, \tag{18}$$

und unter Benutzung von (17) ergibt sich:

$$\frac{F}{f} = \frac{Q}{q} = \frac{o}{w} = \frac{O}{W}. \tag{19}$$

Die Tiefen- und Querdimensionen stehen im direkten Verhältnis zu den optischen Distanzen (o und w resp. O und W).

IV B. Aus den keinerlei einfachen Beziehungen, welche zwischen den Lotlängen, den Lotfußpunktabständen und den optischen Distanzen bestehen, läßt sich augenscheinlich schließen, daß eine erschöpfende Behandlung dieses Falls kompliziert, aber wenig zweckmäßig ist. Ähnlich wie IV A in Worten schon im Hinblick auf die Praxis zusammengefaßt wurde, soll IV B auch nur speziell behandelt werden. Wir beschränken uns auf eine Linie, die bei einer Objektivdistanz o aufgenommen wurde; für ihre Endpunkte gilt nach (1 a):

$$E_1' = \frac{o \cdot b}{D' - o} \quad \text{und} \quad E_1'' = \frac{o \cdot b}{D'' - o}.$$

Die Betrachtung geschieht bei einer Pupillendistanz W, jedoch derart, daß die Fernpunktdifferenzensummen — absolut genommen — $(D - o)$ und $(W - d)$ nicht gleich sind; mit anderen Worten, die

parallelen Sehachsen haben einen anderen Abstand als die Fernpunkte der Betrachtungsbildebene; nach (3 b) ist:

$$e_2' = \frac{W.b}{W-d'} \quad \text{und} \quad e_2'' = \frac{W.b}{W-d''},$$

die Quotienten je der entsprechenden Bildweiten ergeben:

$$\frac{E_1'}{e_2'} = \frac{o}{W} \cdot \frac{W-d'}{D'-o} = \frac{o}{W} \cdot n'; \quad \frac{E_1''}{e_2''} = \frac{o}{W} \cdot \frac{W-d''}{D''-o} = \frac{o}{W} \cdot n''.$$

Die Buchstaben n' und n'' haben eine dem Fall IV A analoge Bedeutung. Es ist ferner:

$$E_1' - E_1'' = T = o.b\left(\frac{1}{D'-o} - \frac{1}{D''-o}\right) = o.b\,\frac{D''-o-(D'-o)}{(D'-o)(D''-o)},$$

$$e_2' - e_2'' = t = W.b\left(\frac{1}{W-d'} - \frac{1}{W-d''}\right) = W.b\,\frac{W-d''-(W-d')}{(W-d')(W-d'')}.$$

Durch Division erhalten wir:

$$\frac{T}{t} = \frac{o}{W} \cdot \frac{D''-D'}{d'-d''} \cdot \frac{(W-d')(W-d'')}{(D'-o)(D''-o)},$$

da wir das Entstehungsbild als Betrachtungsbild benutzen, ist:

$$D'' - D' = d' - d'';$$

mithin wird:

$$\frac{F}{f} = \frac{o}{W} \cdot n'\, n''. \tag{20}$$

Die Ableitung für das Verhältnis der Querdimensionen verläuft ähnlich. Aus (2 a) und (4 b) wird:

$$F_1' = \frac{\mathfrak{L}' E_1'}{b} \quad \text{und} \quad F_1'' = \frac{\mathfrak{L}'' E_1''}{b};$$

$$f_2' = \frac{\mathfrak{l}' e_2'}{b} \quad \text{und} \quad f_2'' = \frac{\mathfrak{l}'' e_2''}{b};$$

daraus:

$$\frac{F_1'}{f_2'} = \frac{\mathfrak{L}' E_1'}{\mathfrak{l}' e_2'} \quad \text{und} \quad \frac{F_1''}{f_2''} = \frac{\mathfrak{L}'' E_1''}{\mathfrak{l}'' e_2''}.$$

Wir bilden:

$$F_1' - F_1'' = Q = \frac{1}{b}(\mathfrak{L}' E_1' - \mathfrak{L}'' E_1'')$$

und:

$$f_2' - f_2'' = q = \frac{1}{b}(\mathfrak{l}' e_2' - \mathfrak{l}'' e_2'');$$

dann ist:

$$\frac{Q}{q} = \frac{\mathfrak{L}' E_1' - \mathfrak{L}'' E_1''}{\mathfrak{l}' e_2' - \mathfrak{l}'' e_2''},$$

$$\frac{Q}{q} = \frac{E_1'}{e_2'} \cdot \frac{\mathfrak{L}' - \mathfrak{L}'' \dfrac{E_1''}{E_1'}}{\mathfrak{l}' - \mathfrak{l}'' \dfrac{e_2''}{e_2'}} = \frac{o}{W} \cdot n' \cdot \frac{\mathfrak{L}' - \mathfrak{L}'' \dfrac{D'-o}{D''-o}}{\mathfrak{l}' - \mathfrak{l}'' \dfrac{W-d'}{W-d''}},$$

$$\frac{Q}{q} = \frac{o}{W} \cdot n' \cdot \frac{\mathfrak{L}'(D''-o) - \mathfrak{L}''(D'-o)}{\mathfrak{l}'(W-d'') - \mathfrak{l}''(W-d')} \cdot \frac{W-d''}{D''-o}.$$

Substituieren wir hierin die bekannten Größen, so wird:

$$\frac{Q}{q} = \frac{o}{W} \cdot n' \cdot n'' \cdot \frac{\mathfrak{L}'(\mathfrak{L}''+\mathfrak{R}'') - \mathfrak{L}''(\mathfrak{L}'+\mathfrak{R}')}{\mathfrak{l}'(\mathfrak{l}''+\mathfrak{r}'') - \mathfrak{l}''(\mathfrak{l}'+\mathfrak{r}')},$$

$$\frac{Q}{q} = \frac{o}{W} \cdot n' \cdot n'' \cdot \frac{\mathfrak{L}'\mathfrak{R}'' - \mathfrak{L}''\mathfrak{R}'}{\mathfrak{l}'\mathfrak{r}'' - \mathfrak{l}''\mathfrak{r}'}. \qquad (21)$$

Wären die reellen und virtuellen Linien ähnlich, so müßten ihre Dimensionen proportional sein:

$$\frac{T}{t} = \frac{Q}{q} \quad \text{oder} \quad \frac{T}{t} \cdot \frac{q}{Q} = 1.$$

Dies Produkt, das wir mit Quertiefenverzerrung (V_q) bezeichnen wollen, wird für unsern Fall:

$$V_q = \frac{o}{W} \cdot n' \cdot n'' \cdot \frac{W}{o \cdot n' \cdot n''} \cdot \frac{\mathfrak{l}'\mathfrak{r}'' - \mathfrak{l}''\mathfrak{r}'}{\mathfrak{L}'\mathfrak{R}'' - \mathfrak{L}''\mathfrak{R}'},$$

mithin:

$$V_q = \frac{\mathfrak{l}'\mathfrak{r}'' - \mathfrak{l}''\mathfrak{r}'}{\mathfrak{L}'\mathfrak{R}'' - \mathfrak{L}''\mathfrak{R}'}. \qquad (22)$$

Die Quertiefenverzerrung ist also ein Quotient der Differenzen, die aus Produkten nicht entsprechender Fernpunktdifferenzen der gleichen Bildebene gebildet werden.

Die gewonnenen Resultate gelten nun ebenfalls für Figuren, die mit den Linien in einer Ebene liegen, weil wir jede Figur in eine beliebig große Anzahl von Linien zerlegen können, von denen jede nach Maßgabe des bisher Entwickelten verändert wird oder nicht. Die Tiefenkomponenten aller Linien ergeben die Tiefe der ganzen Figur und die Summe der Querkomponenten ihre Querkomponente.

Um auf Körper übergehen zu können, brauchen wir nur unsere Entwicklung von einer etwas anderen Seite zu betrachten. Denken wir uns den Körper durch unendlich viele Ebenen, deren gemeinschaftliche Achse die Linie LR ist, geschnitten, so stellen sich auf jeder Ebene die Konturen des Körpers als Figur dar. Da sich nun aus der allgemeinen Art der Herleitung ergibt, daß die Beziehungen zwischen reellen und virtuellen Linien (gleiche stereoskopische Faktoren vorausgesetzt) dieselben bleiben, daß z. B. die Komponenten einer Figur, sei sie fern oder nah, seitlich oder in der Mitte gelegen, dieselbe Verzerrung erleiden, so brauchen wir nur eine Schnittfigur zu untersuchen, um das Maß der Verzerrung des Körpers festzustellen.

Wir können nunmehr die vier Sätze aussprechen, die sich aus der geometrischen Betrachtungsweise der Stereoskopie ergeben:

I. Ist die Entstehungs- gleich der Betrachtungsbildweite und der Objektiv- gleich dem Augenabstand und gleich den beiden Fernpunktabständen, so ist das reelle Gebilde gleich dem virtuellen.

II. Sind die Entstehungs- und Betrachtungsbildweite verschieden groß, der Objektiv-, der Augenabstand und die Fernpunktdistanzen aber einander gleich, so verhalten sich die Abstände sowie die Tiefen des reellen und virtuellen Gebildes direkt wie die entsprechenden Bildweiten; die Querdimension bleibt jedoch unverändert.

III. Sind die Bildweiten einander gleich, der Objektiv- und der Augenabstand aber voneinander verschieden, jedoch den entsprechenden Fernpunktdistanzen gleich, so stehen die Komponenten des reellen und virtuellen Gebildes im direkten Verhältnis zueinander und zum Objektiv- und Augenabstand.

IV. Bei gleichen Bildweiten, aber verschiedenen optischen Distanzen und verschiedenen ihnen entsprechenden Fernpunktabständen ergibt sich eine verschiedene Verzerrung der Komponenten des reellen und virtuellen Bildes.

Es ist also möglich, gleiche (I), ähnliche (III) und verzerrte Gebilde (II und IV) bei Variation der verschiedenen stereoskopischen Faktoren zu erhalten. Für die Praxis spielen die ersten beiden Möglichkeiten die größte Rolle, und zwar die zweite die größere, weil nur selten der Objektiv- dem Augenabstand entspricht. Es will nun scheinen, als müßten diese geometrischen Beziehungen zwischen den reellen und virtuellen Gebilden auch der Wirklichkeit entsprechen, schon darum, weil doch die Augen Bildpunkte an der Stelle wahrnehmen, wo die Visierlinien sich schneiden. Den Winkel, den sie einschließen, nennen wir den Konvergenzwinkel; und nur er ist es, der uns erlaubt, infolge langer Erfahrung auf die Entfernung eines fixierten Punktes zu schließen. Dieser Vorgang ist rein subjektiv.

A. Statt daß wir eine Aufnahme mit einer der Pupillendistanz verschiedenen Objektivdistanz machen, können wir uns in Gedanken vorstellen, als änderten wir den Augenabstand. Dazu würden wir uns eines besonderen Instrumentes bedienen. Seine Wirkung kommt uns aber, weil sich der Augenabstand faktisch nicht ändert, nicht zum Bewußtsein. Infolgedessen werden wir versuchen, den uns durch das Instrument gelieferten Konvergenzwinkel auf unsere Augendistanz anzuwenden, d. h. auf eine Basis, zu der er nicht gehört.

So ergibt sich notwendig eine Entfernungsänderung des Punktes (Figur 2).

In bezug auf einen Punkt P', zu dem bei einer Objektivdistanz o der Konvergenzwinkel α' gehört, ergibt sich bei einer Pupillendistanz w die subjektive Entfernung (e'):

$$\frac{E'}{e'} = \frac{o}{w}$$

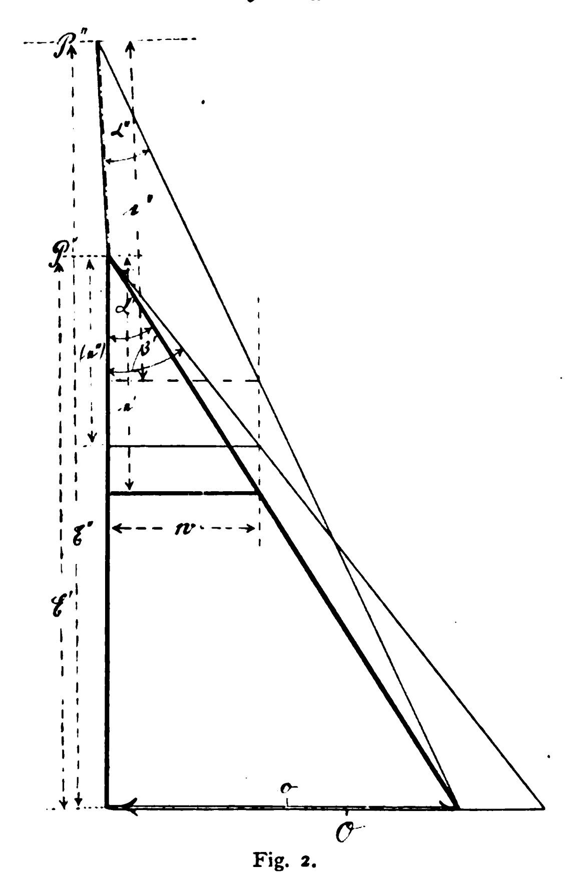


Fig. 2.

und bei einer Distanz O (mit β'):

$$\frac{E'}{(e'')} = \frac{O}{w},$$

daraus:

$$\frac{e'}{(e'')} = \frac{O}{o}. \tag{23}$$

Die subjektiven Distanzen sind umgekehrt proportional den Basen.

Ist die Objektivdistanz o fest, aber verschieden von w, so ergeben sich für die beiden Punkte P' und P'' die Proportionen:

$$\frac{E'}{\mathfrak{e}'} = \frac{o}{w} \quad \text{und} \quad \frac{E''}{\mathfrak{e}''} = \frac{o}{w},$$

daraus:

$$\frac{E'}{\mathfrak{e}'} = \frac{E''}{\mathfrak{e}''} = \frac{o}{w} \tag{24}$$

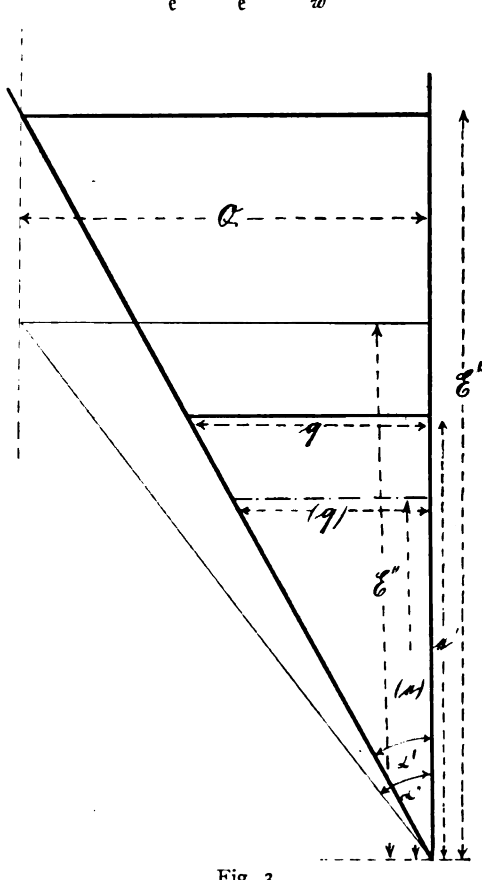


Fig. 3.

(vergl. 9). Die Entfernungen stehen im direkten Verhältnis zu den optischen Distanzen.

Ein Vergleich mit dem ersten Teil von III A zeigt, daß eine Übereinstimmung zwischen der subjektiven Entfernungsschätzung und der virtuellen Entfernung besteht $(\mathfrak{e} = e)$.

B. Ähnlich wie mit der Entfernungsschätzung verhält es sich mit der Größenschätzung, die wir nach einem Winkel vornehmen,

dessen Scheitel im Augpunkt liegt, und dessen Schenkel den Körper berühren. Indem wir den bestimmten Begriff „Gesichtswinkel" einführen, verstehen wir darunter den Winkel, dessen Scheitel in der Mitte der Verbindungslinien der beiden Augen liegt. Rückt ein Körper näher, was wir an der Vergrößerung des Konvergenzwinkels in bezug auf seine einzelnen Punkte erkennen, so vergrößert sich sein Gesichtswinkel (Figur 3):

$$\operatorname{tg} \alpha' = \frac{Q}{E'}; \quad \operatorname{tg} \alpha'' = \frac{Q}{E''};$$

daraus ergibt sich die Proportion:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha'}{\operatorname{tg} \alpha''} = \frac{E''}{E'}. \tag{25}$$

Die Vergrößerung durch Annäherung (ausgedrückt durch die Tangentenfunktion der Gesichtswinkel) ist umgekehrt proportional den Entfernungen. Ferner: die Vergrößerung durch Annäherung ist direkt proportional der Tangentenfunktion der Gesichtswinkel.

Nun kann z. B. der Fall eintreten, daß uns ein Körper näher zu liegen scheint als er tatsächlich ist, dann halten wir ihn für kleiner als er ist, weil wir unsere Größenschätzung in bezug auf *den* Körper vornehmen, der tatsächlich weiter entfernt liegt, und zwar nach dem konstant gebliebenen Gesichtswinkel. Dieser Fall kann erzwungen werden, wenn wir einen Körper mit erweiteter Pupillendistanz betrachten. Die wirkliche Entfernung sei E, die, in welcher der Körper zu liegen scheint, aber $\mathfrak{e}$ und die zugehörige Querdimension $\mathfrak{q}$; dann ist:

$$\operatorname{tg} \alpha' = \frac{Q}{E'}; \quad \operatorname{tg} \alpha' = \frac{\mathfrak{q}}{\mathfrak{e}'},$$

daraus:

$$\frac{Q}{E'} = \frac{\mathfrak{q}}{\mathfrak{e}'} \quad \text{oder} \quad \frac{Q}{\mathfrak{q}} = \frac{E'}{\mathfrak{e}'}. \tag{26}$$

Die Größenschätzungen stehen im direkten Verhältnis zu den Entfernungen. Sind diese nach A ferner den optischen Distanzen proportional, so folgt:

$$\frac{Q}{\mathfrak{q}} = \frac{E}{e} = \frac{o}{w}. \tag{27}$$

Denken wir uns die Objektivdistanz veränderlich, so verändert sich notwendigerweise mit der Entfernungsschätzung die Größenschätzung, da der Gesichtswinkel konstant bleibt. Für o gilt:

$$\frac{Q}{\mathfrak{q}} = \frac{o}{w} \quad \text{und für } O\text{:} \quad \frac{Q}{(\mathfrak{q})} = \frac{O}{w},$$

daraus:
$$\frac{o}{O} = \frac{(\mathrm{q})}{\mathrm{q}}. \tag{28}$$

Die subjektiven Größen sind umgekehrt proportional den Basen. Da schließlich nach III B (18) ist:
$$\frac{Q}{q} = \frac{o}{w} = \frac{Q}{\mathrm{q}}, \tag{29}$$

hierin aber auch $\mathrm{q} = q$, d. h. die Größenänderung unserer Größenschätzung gleich ist, so ergibt sich auch hier vollkommene Identität von subjektiver und virtueller Größenvorstellung.

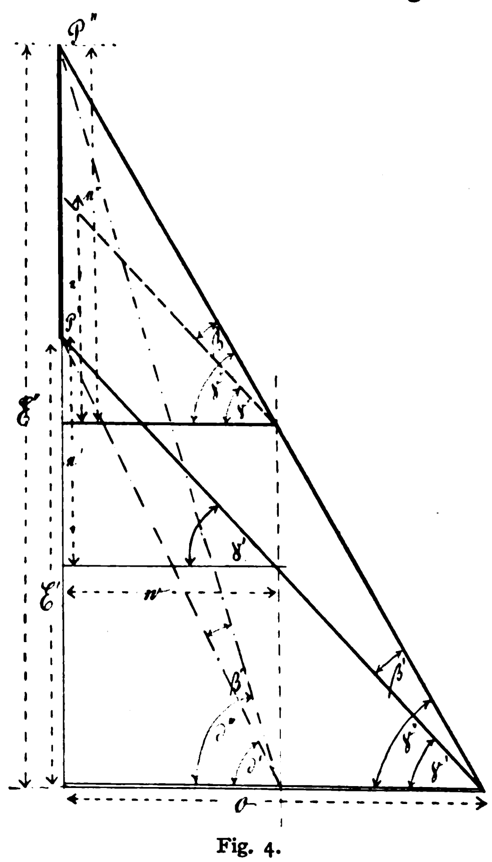


Fig. 4.

C. Schließlich spielt noch die Tiefenschätzung für die subjektive Wahrnehmung eine große Rolle. Diese Schätzung nehmen wir ebenfalls nach Winkeln vor, indem wir z. B. für das linke Auge den Sehwinkel bestimmen, der die Tiefe des Körpers einschließt. Bei erweiteter Pupillendistanz ergibt sich der Tiefenwinkel (β'): $\beta' = \gamma'' - \gamma'$ für die Tiefe ($\mathfrak{T}$). (Figur 4.)

Nach Fall A rücken nun die Endpunkte der Tiefenstrecke im Verhältnis der optischen Distanzen näher heran. Bringen wir die beiden Strecken (w) zur Deckung, so ergibt die Differenz der subjektiven Abstände die subjektive Tiefe ($\mathfrak{t}$), die unter dem Winkel erscheint: $\gamma'' - \gamma' = \beta'$.

Der Tiefenwinkel ist also bei der Annäherung konstant geblieben. Um nun ein Maß für die Tiefenschätzung zu bekommen, versuchen wir den Tiefenwinkel durch bekannte Faktoren auszudrücken:

$$\operatorname{tg} \beta' = \operatorname{tg}(\gamma'' - \gamma') = \frac{\operatorname{tg} \gamma'' - \operatorname{tg} \gamma'}{1 + \operatorname{tg} \gamma' \operatorname{tg} \gamma''},$$

indem die Werte der Tangenten einmal in bezug auf die reellen, dann in bezug auf die subjektiven Entfernungen ausgedrückt werden.

$$\operatorname{tg} \beta' = o \cdot \frac{E' - E}{o^2 + E' E''} = w \cdot \frac{\mathfrak{e}'' - \mathfrak{e}'}{w^2 + \mathfrak{e}' \mathfrak{e}''} \text{ nach A} (\mathfrak{e} = e):$$

$$\frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}} = \frac{E' - E''}{e' - e''} = \frac{w}{o} \cdot \frac{o^2 + E' E''}{w^2 + e' e''};$$

nach (1a und 3a) wird:

$$\frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}} = \frac{w}{o} \cdot \frac{o^2 + \frac{o S}{D' - o} \cdot \frac{o S}{D'' - o}}{w^2 + \frac{w s}{o - d'} \cdot \frac{w s}{o - d''}} = \frac{o}{w} \cdot \frac{1 + \frac{S^2}{(D' - o)(D'' - o)}}{1 + \frac{s^2}{(o - d')(o - d'')}}.$$

Es ist nun: $D' - o = o - d'$ und $D'' - o = o - d''$, weil die Entstehungs- als Betrachtungsbilder benutzt werden; deshalb, und weil nach Fall A und B ($s = S$) wird:

$$\frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}} = \frac{o}{w} \text{ und nach (24)} = \frac{E}{e}. \tag{30}$$

Die Tiefenschätzungen stehen im direkten Verhältnis zu den optischen Distanzen, die nach A den Entfernungen proportional sind.

Erinnern wir uns des psychologischen Vorgangs bei B, wonach wir auf eine Größenänderung schließen, wenn der Gesichtswinkel konstant bleibt, die Entfernung des Körpers sich aber ändert, so scheint zunächst, da es sich betreffs der Tiefenwahrnehmung ebenfalls um einen konstanten Winkel handelt, alles in Ordnung zu sein, denn die Größenschätzungen stehen im gleichen Verhältnis zu den Tiefenschätzungen (Vergleich aus 29 und 30):

$$\frac{Q}{q} = \frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}} = \frac{E}{e} = \frac{o}{w}. \tag{31}$$

Ferner scheint hiernach das subjektive Vorstellungsbild dem reellen ähnlich zu sein.

Bei näherer Betrachtung aber ergibt sich, daß der Größenschätzung zwar derjenige Gesichtswinkel zugrunde gelegt wurde, welcher der Wirklichkeit entsprach, und bei der Änderung des Pupillenabstandes konstant blieb, daß sich aber hinsichtlich der Tiefe bei erweiterter Pupillendistanz der Tiefenwinkel von β auf β' verändert hat. Wir werden also, abgesehen zunächst von anderen Einflüssen den reellen Körper unter einem anderen (größeren) Tiefenwinkel erblicken, (Tiefe $\mathfrak{T}$), als ihm wirklich zukommt (Tiefe T). Das Verhältnis des wirklichen zum veränderten Tiefenwinkel läßt sich durch Tangentenfunktionen ausdrücken:

$$\beta' = \gamma'' - \gamma', \qquad \beta = \delta'' - \delta',$$

$$\operatorname{tg}\beta' = \operatorname{tg}(\gamma'' - \gamma') = \frac{\operatorname{tg}\gamma'' - \operatorname{tg}\gamma'}{1 + \operatorname{tg}\gamma' \operatorname{tg}\gamma''} = o \cdot \frac{E' - E''}{o^2 - E' \cdot E''},$$

$$\operatorname{tg}\beta = \operatorname{tg}(\delta'' - \delta') = \frac{\operatorname{tg}\delta'' - \operatorname{tg}\delta'}{1 + \operatorname{tg}\delta' \operatorname{tg}\delta''} = w \cdot \frac{E' - E''}{w^2 - E' \cdot E''},$$

$$\frac{\operatorname{tg}\beta'}{\operatorname{tg}\beta} = \frac{o}{w} \cdot \frac{w^2 + E' \cdot E''}{o^2 + E' \cdot E''};$$

nach (1a) ergibt sich:

$$\frac{\operatorname{tg}\beta'}{\operatorname{tg}\beta} = \frac{o}{w} \cdot \frac{w^2 + \dfrac{o^2 s^2}{(D' - o)(D'' - o)}}{o^2 + \dfrac{o^2 s^2}{(D' - o)(D'' - o)}} = \frac{o}{w} \cdot \frac{w^2 (D' - o)(D'' - o) s^2 o^2}{o^2 (D' - o)(D'' - o) s^2 o^2},$$

bei $(D' - o)$ oder $(D'' - o)$ gleich Null und bei kleinen Tiefenwinkeln wird:

$$\frac{\beta'}{\beta} = \frac{o}{w} \left[= \frac{\mathfrak{T}}{T} \right]. \tag{32}$$

Die Tiefen (ausgedrückt durch die Tiefenwinkel) stehen im direkten Verhältnis zu den optischen Distanzen. Für zwei Basen (o und O) mit den zugehörigen Tiefenwinkeln β' und β'':

$$\frac{\beta'}{\beta''} = \frac{o'}{o''}. \tag{33}$$

Die subjektiven Tiefen sind direkt proportional den Basen.

Suchen wir im objektiven Teil eine der Formel (30) ähnliche, so finden wir (17); es ist dann:

$$\frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}} = \frac{o}{w} = \frac{T}{t}, \tag{34}$$

d. h. bei gleichen Bildweiten, aber verschiedenen optischen Distanzen sind die objektiven den subjektiven Tiefen proportional:

$$\frac{\mathfrak{T}}{T} = \frac{\mathfrak{t}}{t} \text{ und laut } 32 = \frac{o}{w},$$

aus den beiden letzten Gleichungen folgt als selbstverständlich: $T = \mathrm{t}$, d. h. wir nehmen am objektiven Vorstellungsbild die Tiefe wahr, die wir am reellen Körper mit gewöhnlichem Augenabstand wahrnehmen würden.

Weiter wird aus (31):

$$\frac{E}{e} = \frac{Q}{q} = \frac{\mathrm{t}}{t} = \frac{o}{w}. \tag{35}$$

Die Entfernungen und die Größen des subjektiven Vorstellungsbildes sind umgekehrt, die Tiefen direkt proportional der Basis (Objektivabstand).

Somit sind *nicht* alle Bedingungen erfüllt, um eine Ähnlichkeit des subjektiven Vorstellungsbildes mit dem Körper der Wirklichkeit herbeizuführen, denn während bei erweiterter Pupillendistanz z. B. Entfernung und Größe im gleichen Maße abnehmen, nimmt die Tiefe um denselben Betrag zu, und zwar scheint

$$\left[\text{aus: } \frac{\mathrm{t}}{t} = \frac{o}{w}; \quad \mathrm{t} = t\frac{o}{w}\right]$$

der subjektiven Tiefe t die um o/w übertriebene Tiefe t zugrunde zu liegen. Um diesen Betrag müßte t verringert werden. Dies kann mit Hilfe der Gleichung (16) geschehen:

$$\frac{T}{t} = \frac{S}{s},$$

worin hier ($s < S$), wenn das Verhältnis der Bildweiten ist:

$$\frac{S}{s} = \frac{o}{w}. \tag{36}$$

Wenn also die Bildweiten im direkten Verhältnis zu den optischen Distanzen stehen, ist eine Ähnlichkeit zwischen subjektiver Tiefe des Vorstellungsbildes und wirklicher des reellen Körpers erzielt:

$$\frac{T}{\mathrm{t}} = \frac{o}{w}. \tag{37}$$

Jetzt erheben sich die bangen Fragen, wie es sich nunmehr mit der Entfernungs- und Größenschätzung verhält.

Die Entfernung des virtuellen Gebildes, das sich infolge des Einflusses der erweiterten Pupillendistanz in einer Entfernung:

$$e = E \cdot \frac{w}{o},$$

(nach 9) befand, ändert sich jetzt infolge der verschiedenen Bildweiten (nach 7):

$$\left[\frac{E}{e} = \frac{S}{s}\right]$$

noch um s/S, so daß wir als Verhältnis von endgültiger virtueller Entfernung ε zur reellen haben:

$$\frac{E}{\varepsilon} = \frac{o}{w} \cdot \frac{S}{s}. \tag{38}$$

Dies ist zugleich die subjektive Entfernungsschätzung, wie unter A nachgewiesen ist.

$$\frac{E}{e} = \frac{o}{w} \cdot \frac{S}{s}.$$

Laut (8) bleibt nun bei verschiedenen Bildweiten die objektive Querdimension konstant, doch ändert sich infolge des Näherrückens der Gesichtswinkel. Gerade aber diese Änderung des Gesichtswinkels bedingt nach B, daß wir keine neue Größenvorstellung vom Gebilde bekommen. Nähern wir uns z. B. einem Körper von bekannter Größe, so wächst der Gesichtswinkel ebenfalls. Auf die Schätzung der Größe hat diese Vergrößerung durch Annäherung aber keinen Einfluß. Hier ist die Sachlage nun so, daß wir wegen der erweiterten Pupillendistanz im Stereoskop zu einer falschen Größenschätzung gezwungen werden. Wähnen wir uns daher dem durch die stereoskopischen Faktoren beeinflußten subjektiven Vorstellungsgebilde zu nähern, so bleibt dennach die subjektive Größenschätzung dieselbe und daher der reellen Größe proportional:

$$\frac{Q}{q} = \frac{o}{w}. \tag{39}$$

Die subjektive Tiefenschätzung wurde zur reellen, aber absichtlich (37) in dasselbe Verhältnis gebracht, so daß wir nunmehr die zusammenfassende Formel haben:

$$\frac{Q}{q} = \frac{T}{t} = \frac{E}{e} \cdot \frac{S}{s} = \frac{o}{w}. \tag{40}$$

Das subjektive Vorstellungsbild ist nunmehr dem reellen ähnlich; es scheint aber etwas (um s/S) näher zu liegen, als sich aus dem Verhältnis der Ähnlichkeiten ergibt.

Die Hauptformel, welche alles dies zustande bringt, lautete (36):

$$\frac{o}{w} = \frac{S}{s},$$

hierin hatten wir mit o zur besseren Anschaulichkeit die erweiterte Pupillendistanz bezeichnet. Für ein stereoskopisches Instrumentarium ist darunter der Objektivabstand zu verstehen. Bei Verwendung

von Objektiven ändert sich nun nach der dioptrischen Hauptformel die Bildweite mit der Entfernung der Objekte. Immer aber muß das Verhältnis der beiden Bildweiten (S/s) konstant bleiben. Dabei kommt es nun vor, daß die Betrachtungsweite so klein wird, daß die Akkomodation der Augen hierfür nicht mehr hinreicht. Zu dem Zwecke bedienen wir uns sog. Betrachtungslinsen, in deren Brennweite, die gleich der notwendigen Bildweite gemacht wird, wir das Bild bringen. Weil hierbei die Lichtstrahlen von den Bildpunkten parallel in unser Auge fallen, an welcher Stelle der Linse wir auch immer hindurchsehen, sind wir in der Lage, die zu betrachtenden Bilder ein wenig voneinander zu entfernen, d. h. ein etwas größeres Einzelbildformat zu benutzen, als es zwischen der Pupillendistanz Platz hätte, indem wir zum Hindurchsehen einander zugekehrte Stellen der Linsen benutzen.[1]) Somit wird die Betrachtungsbildweite immer gleich der Brennweite der Betrachtungslinsen zu machen sein. Also haben wir:

$$\frac{\text{Objektivabstand}}{\text{Augenabstand}} = \frac{\text{Entstehungsbildweite}}{\text{Brennweite der Betrachtungslinsen}} .$$

Diese Formel erfährt ihre Einschränkung einmal dadurch, daß wegen der Akkomodation der Augen die Brennweite der Betrachtungslinsen nur innerhalb gewisser Grenzen liegen darf, zweitens sofern der Punkt P in oder außerhalb der Bildweite liegt.

1) Diese exzentrische Bildanordnung ist mit der Änderung der Fernpunktdistanz des Falles IV nicht zu verwechseln.

(Eingegangen am 23. November 1906.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

A. Gleichen. Vorlesungen über photographische Optik. 230 S. mit 63 Fig. Leipzig, G. J. Göschen, 1905. M. 9,—.

Das aus Vorlesungen über photographische Optik, die der Verf. an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg gehalten hat, hervorgegangene Buch behandelt auf mathematischer Basis die physikalischen und geometrischen Grundlagen der Bilderzeugung, die Strahlenbegrenzung, die Achromasie, den Astigmatismus usw. Einige Abschnitte beschäftigen sich mit der genauen Charakteristik wichtiger Objektivtypen; das Schlußkapitel schildert die Technik der Durchrechnung eines Objektivs, wobei ein vollständiges Beispiel zur Feststellung des astigmatischen Korrektionszustandes eines (symmetrischen) Objektivs (Hypergondoppelanastigmat) mitgeteilt wird. K. Schaum.

W. Urban. Photographische Objektivkunde. 115 S. mit 68 Abbild. und 5 Tafeln. Leipzig, O. Nemnich, 1906. M. 3,—.

Während das oben angezeigte Werk von A. Gleichen erhebliche Anforderungen an die Kenntnisse des Lesers auf dem Gebiete der theoretischen Optik stellt, hat der Verf. des vorliegenden Buches es mit Erfolg unternommen, dem Berufs- sowie dem Amateurphotographen eine leichtfaßliche Darstellung der wichtigsten Tatsachen an der Hand sehr instruktiver Zeichnungen und Bildreproduktionen zu geben. Die aus Vorträgen an der Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie in München hervorgegangenen Ausführungen werden jedem Interessenten sehr willkommen sein. K. Schaum.

P. Lenard. Über Kathodenstrahlen. Nobel-Vorlesung, gehalten in öffentlicher Sitzung der Kgl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm am 28. Mai 1906. 44 S. mit 11 Textfiguren und einem angehängten Literaturverzeichnis. Leipzig, J. A. Barth, 1906. M. 1,20.

„Ich werde die Entwicklung des Gegenstandes — welcher auch die neueren Vorstellungen über die Elektrizität und die Materie in sich faßt — Ihnen so darstellen, wie sie von mir aus gesehen, als mein eigenes Erlebnis sich abgespielt hat.“ Diesem Programm ist der Vortragende aufs trefflichste gerecht geworden; es bietet einen hohen Reiz, den Schilderungen der Entwicklung eines ebenso wichtigen wie komplizierten Gebietes unserer physikalischen Erkenntnis zuzuhören, die der um jenen Forschungszweig hochverdiente Verfasser gibt. K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

